



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑩ **Offenlegungsschrift**  
**DE 197 13 103 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**B 01 J 23/63**  
B 01 D 53/94  
F 01 N 3/20  
// (B 01 J 23/63,  
101:30)

②1 Aktenzeichen: 197 13 103.4  
②2 Anmeldetag: 27. 3. 97  
②3 Offenlegungstag: 2. 10. 97

DE 197 13 103 A 1

③0 Unionspriorität:

P 8-074279	28.03.96	JP
P 8-074283	28.03.96	JP
P 9-057483	12.03.97	JP
P 9-057485	12.03.97	JP

⑦1 Anmelder:

Mazda Motor Corp., Hiroshima, JP

⑦4 Vertreter:

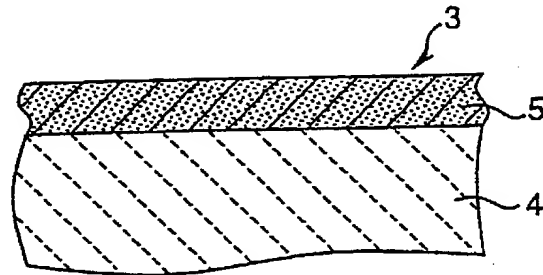
Müller-Boré & Partner, 81671 München

⑦2 Erfinder:

Koda, Yuki, Hiroshima, JP; Ichikawa, Satoshi,  
Hiroshima, JP; Yamada, Hiroshi, Hatsuokaichi,  
Hiroshima, JP; Yamamoto, Kenichi,  
Higashihiroshima, Hiroshima, JP; Okamoto, Kenji,  
Hiroshima, JP; Ueoka, Toshitsugu,  
Higashihiroshima, Hiroshima, JP; Murakami, Hiroshi,  
Hiroshima, JP; Takemoto, Takashi,  
Higashihiroshima, Hiroshima, JP; Misonoo, Kazuo,  
Hiroshima, JP; Shigetsu, Masahiko,  
Higashihiroshima, Hiroshima, JP; Shimizu, Taeko,  
Hiroshima, JP

⑤4 Abgasreinigungskatalysator und dessen Herstellungsverfahren

⑤7 In dem Abgasreinigungskatalysator (3) ist Palladium als eine katalytische Komponente enthalten, und Ceroxid und ein (Ce, Pr)-Mischoxid sind als Promotoren enthalten. Das Gewichtsverhältnis von Ceroxid zu dem (Ce, Pr)-Mischoxid ist zwischen 9/1 und 7/3 eingestellt. Das Verhältnis von Praseodym zu Cer in dem (Ce, Pr)-Mischoxid ist zwischen 3 Mol-% und 50 Mol-% eingestellt. Da in diesem Abgasreinigungskatalysator (3) Palladium mit hoher Niedertemperaturaktivität als eine katalytische Komponente verwendet wird, ist das Abgasreinigungsverhalten bei Niedertemperatur verbessert. Da Ceroxid und das (Ce, Pr)-Mischoxid die katalytische Aktivität von Palladium bei Hochtemperatur verbessern, ist ferner das Abgasreinigungsverhalten bei Hochtemperatur, insbesondere das NO<sub>x</sub>-Reinigungsverhalten, verbessert.



DE 197 13 103 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Katalysator zur Abgasreinigung und dessen Herstellungsverfahren, sowie insbesondere einen Katalysator zur Abgasreinigung mit sowohl ausgezeichnetem Niedertemperatur- und Hochtemperaturreinigungsverhalten als auch ausgezeichnete Hitzebeständigkeit, der gleichzeitig HC, CO und NOx im Fahrzeugmotorabgas entfernt.

Da das von Fahrzeugmotoren ausgestoßene Abgas atmosphärische Schadstoffe wie HC (Kohlenwasserstoffe), CO (Kohlenmonoxid), NOx (Stickoxide), etc. enthält, sind im allgemeinen die Abgasvorschriften weltweit in jüngster Zeit verschärft worden. Insbesondere im Staat Kalifornien, USA., wo die Luftverschmutzung ernsthafte soziale Probleme verursacht, sind NMOG ("non methane organic fractions")-Vorschriften eingeführt worden, und die vorgeschriebene Abgasrichtlinie ist schrittweise verschärft worden. Um jedoch diese Vorschriften einzuhalten, müssen schadstoffarme Fahrzeuge wie LEV oder ULEV in den Markt eingeführt werden (oder werden schrittweise von 1997 bis 2000 eingeführt).

Im Fahrzeugmotorenabgassystem wird im allgemeinen eine Abgasreinigungsvorrichtung (katalytischer Konverter) unter Verwendung eines Katalysators zur Abgasreinigung installiert. Für solche Abgasreinigungskatalysatoren sind üblicherweise Edelmetallkatalysatoren wie Platin, Rhodium, etc., mit einem porösen Katalysatorsubstrat wie Aluminiumoxid als Träger gewählt worden.

Abgasreinigungskatalysatoren, die Edelmetallkatalysatoren wie Platin, Rhodium etc., verwenden, zeigen jedoch die Nachteile geringer katalytischer Aktivität bei niedrigen Temperaturen. Wenn daher die Abgastemperatur niedrig ist, z. B. direkt nach dem Anlassen des Motors, tritt das Problem auf, daß das Emissionsverhalten erniedrigt ist, da die Temperatur des Abgasreinigungskatalysators nicht ausreichend hoch ist. Daher werden in jüngster Zeit Abgasreinigungskatalysatoren unter Verwendung von Palladium mit hoher katalytischer Aktivität bei niedrigen Temperaturen als Katalysatorkomponente vorgeschlagen (siehe z. B. ungeprüfte japanische Patentveröffentlichung Nr. Hei 5-184876, japanische Patentveröffentlichung Nr. Hei 4-72577 und ungeprüfte japanische Patentveröffentlichung Nr. Hei 1-281144).

Ein herkömmlicher Abgasreinigungskatalysator, der Palladium als eine katalytische Komponente verwendet, liefert zwar eine hohe katalytische Aktivität bei Niedertemperatur, weist aber jedoch das Problem auf, daß die katalytische Aktivität hinsichtlich CO oder NOx bei Niedertemperatur gering ist, und daß das NOx-Reinigungsverhalten bei Hochtemperatur gering ist. Insbesondere tendiert man in jüngster Zeit dazu, in Fahrzeugmotoren die Abgasreinigungsvorrichtung im stromaufwärts liegenden Bereich des Abgasdurchlaufs anzuordnen, um die Temperatur des Abgasreinigungskatalysators nach Anlassen des Motors schnell zu erhöhen. Ein Anordnen des Abgasreinigungskatalysatorvorrichtung im stromaufwärts liegenden Bereich des Abgasdurchlaufs verursacht ein Ansteigen der Temperatur des Abgasreinigungskatalysators unter normalen Bedingungen, was jedoch zu dem Problem führt, daß das NOx-Reinigungsverhalten noch geringer wird, insbesondere bei hohen Temperaturen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Abgasreinigungskatalysator, mit welchem das Abgasreinigungsverhalten bei Niedertemperatur direkt nach Anlassen des Motors, etc., nicht nur für HC, sondern auch für CO und NOx, und gleichzeitig das NOx-Reinigungsverhalten bei Hochtemperatur verbessert werden soll, sowie dessen Herstellungsverfahren unter Beseitigung der vorstehend aufgeführten Nachteile bereitzustellen. Die vorliegende Erfindung zielt weiter darauf ab, die vorgenannten Probleme ohne Verringerung der Hitzebeständigkeit der Abgasreinigungsvorrichtung zu überwinden.

Durch Bereitstellung der vorliegenden Erfindung wird das Abgasreinigungsverhalten verbessert. Ferner können dadurch die verschärften Emissionsvorschriften in den USA eingehalten werden. Insbesondere wird durch die vorliegende Erfindung nicht nur das katalytische Verhalten sowohl für HC als auch CO oder NOx im Niedertemperaturbereich, bei welchem Abgas gewöhnlich ohne Reinigung in die Atmosphäre ausgestoßen wird, da der Abgasreinigungskatalysator bei der Abgasmessung von Fahrzeugen, z. B. nach Anlassen des Motors, nicht aktiviert ist, sondern auch das katalytische Verhalten für NOx im Hochtemperaturbereich bemerkenswert verbessert, wodurch sich LEV- und ULEV-Fahrzeuge verwirklichen lassen.

Der erfindungsgemäße Gegenstand ist zunächst entwickelt worden, um die oben beschriebenen USA-Bedingungen zu erfüllen und kann für LEV-, ULEV-geeignete Fahrzeuge verwendet werden, was aber keine Beschränkung auf die Anwendung in LEV- und ULEV-geeigneten Fahrzeugen bedeutet.

Der erfindungsgemäße Abgasreinigungskatalysator kann zufriedenstellend für Fahrzeuge übernommen werden, um die herkömmlichen EM ("emission")-Vorschriften zu erfüllen, da sowohl die Niedertemperaturaktivität, als auch das katalytische Verhalten im Hochtemperaturbereich deutlich verbessert sind. Demgemäß ist es möglich, durch den Abgasreinigungskatalysator eine vorteilhafte Kostenreduzierung zu erzielen.

Zusätzlich kann der erfindungsgemäße Gegenstand unabhängig von den Fahrzeug-Motortypen (z. B. ist auch dessen Anwendung in Fahrzeugen mit Dieselmotoren möglich) verwendet werden. Der erfindungsgemäße Gegenstand kann nicht nur in Fahrzeugen verwendet werden, sondern die Anwendung in Abgasreinigungsvorrichtungen von Hochtemperaturverbrennungsausstattungen etc., wie Boiler etc., ist ebenfalls möglich. In diesem Fall zeigt der erfindungsgemäße Gegenstand ausgezeichnete Wirkungen hinsichtlich der NOx-Reinigung, insbesondere im Hochtemperaturbereich des zu reinigenden Gases.

Zur Verbesserung der Niedertemperaturaktivität des Abgasreinigungskatalysators gibt es im allgemeinen verschiedene Ansätze. Als Nachbehandlung nach der Verbrennungsvorrichtung kommen beispielsweise die Wahl elektrisch erhitzter Katalysatoren, die Einführung von Adsorptionsreinigungskatalysatoren für Abgas-komponenten wie HC, etc., bei Niedertemperatur, die Entwicklung von bei Niedertemperatur aktiven Katalysatoren auf Palladiumbasis, etc. in Frage. Insbesondere startet der bei Niedertemperatur aktive Katalysator auf Palladiumbasis, ein Hauptvertreter der bei Niedertemperatur aktiven Katalysatoren, schnell Katalysatorreaktionen im Niedertemperaturbereich. Ferner zeichnet er sich durch ein dreifaches Reinigungsverhalten aus,

wobei gleichzeitig HC, CO und NOx aufgereinigt werden können. Zwar liefert der herkömmliche, bei Niedertemperatur aktive Katalysator auf Palladiumbasis ein ausgezeichnetes HC-oxidierendes Verhalten bei Niedertemperatur, weist aber jedoch das Problem auf, daß er sowohl nur ein geringes Reinigungsverhalten hinsichtlich CO oder NOx bei Niedertemperatur, als auch ein geringes NOx-Reinigungsverhalten (NOx-reduzierendes Verhalten) im Hochtemperaturbereich (400°C oder höher) liefert. Demzufolge tritt das Problem auf, daß das Abgasreinigungsfenster auf der Magerseite sehr schmal wird. Bezüglich dieses Problems wurden Untersuchungen hinsichtlich der Optimierung der Trägerate und des -verhältnisses unter Verwendung von Rhodium-aktivierten Spezies durchgeführt, jedoch ist Rhodium teuer. Außerdem wird angenommen, daß sich damit deutliche Effekte nicht erzielen lassen. Mit der Bereitstellung der vorliegenden Erfindung lassen sich jedoch alle diese Probleme lösen.

Insbesondere wird gemäß einem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung ein Palladium-stützender bzw. -tragender Abgasreinigungskatalysator bzw. Abgasreinigungskatalysator auf Palladiumbasis bereitgestellt, der Ceroxid ( $\text{CeO}_2$ ) und ein Mischoxid bzw. gemischtes Oxid bzw. zusammengesetztes Oxid bzw. eine Oxidverbindung von Cer (Ce) und Praseodym (Pr) (nachfolgend "(Ce, Pr)-Mischoxid" oder "(Ce, Pr) $\text{O}_2$ " genannt) umfaßt.

Da Palladium mit hoher Niedertemperaturaktivität als eine katalytische Komponente verwendet wird, sind in dem Abgasreinigungskatalysator die Abgasreinigungsfähigkeiten bei Niedertemperatur, wie direkt nach Anlassen des Motors, verbessert. Da Ceroxid und das (Ce, Pr)-Mischoxid die katalytische Aktivität von Palladium verbessern, wird das Abgasreinigungsverhalten bei Hochtemperatur, insbesondere das NOx-Reinigungsverhalten, verbessert. Der erfindungsgemäße Katalysator zeigt die vorgenannten Wirkungen unter Verbesserung der Hochtemperatur-Hitzebeständigkeit. In der vorliegenden Beschreibung bedeutet der Begriff "Abgasreinigungsverhalten" das umfassende Reinigungsverhalten bezüglich HC, CO und NOx.

In dem Abgasreinigungskatalysator beträgt das Gewichtsverhältnis von Ceroxid zum (Ce, Pr)-Mischoxid vorzugsweise 9/1 (9 : 1) oder weniger. In diesem Fall ist das NOx-Reinigungsverhalten des Abgasreinigungskatalysators bei Hochtemperatur noch weiter verbessert.

In dem erfindungsgemäßen Abgasreinigungskatalysator beträgt ferner das Gewichtsverhältnis von Ceroxid zum (Ce, Pr)-Mischoxid vorzugsweise 7/3 (7 : 3) oder mehr. Dadurch wird insbesondere das CO-Reinigungsverhalten des Abgasreinigungskatalysators bei Hochtemperatur verbessert.

Weiterhin liegt in dem erfindungsgemäßen Abgasreinigungskatalysator das Gewichtsverhältnis von Ceroxid zum (Ce, Pr)-Mischoxid mehr bevorzugt zwischen 9/1 (9 : 1) und 7/3 (7 : 3). In diesem Fall sind das NOx-Reinigungsverhalten und das CO-Reinigungsverhalten des Abgasreinigungskatalysators bei Hochtemperatur besonders verbessert und gleichzeitig ist das Abgasreinigungsverhalten bei Niedertemperatur noch weiter verbessert.

In jedem der vorgenannten erfindungsgemäßen Abgasreinigungskatalysatoren liegt das Verhältnis von Praseodym zu Cer im (Ce, Pr)-Mischoxid vorzugsweise zwischen 3 und 50 Mol-%. Dadurch wird insbesondere das NOx-Reinigungsverhalten des Abgasreinigungskatalysators verbessert.

Das vorgenannte Verhältnis liegt vorzugsweise zwischen 3 und 20 Mol-%. Dadurch werden das Abgasreinigungsverhalten bei Niedertemperatur hinsichtlich HC und CO (z. B. T50-Temperatur) und gleichzeitig das NOx-Reinigungsverhalten verbessert. Das vorgenannte Verhältnis liegt mehr bevorzugt zwischen 5—20 Mol-%. Dadurch wird das NOx-Reinigungsverhalten weiter verbessert. Das vorgenannte Verhältnis liegt am meisten bevorzugt zwischen 5 und 7 Mol-%. Dadurch wird das Abgasreinigungsverhalten bei Niedertemperatur (z. B. T50-Temperatur) hinsichtlich HC, CO und NOx weiter verbessert.

In dem vorgenannten Abgasreinigungskatalysator kann anstelle des (Ce, Pr)-Mischoxid ein Mischoxid von Cer und Terbium (Tb) (nachfolgend "(Ce, Tb)-Mischoxid" oder "(Ce, Tb) $\text{O}_2$ " genannt) verwendet werden. In diesem Fall können nahezu die gleichen Mechanismen und Wirkungen wie im Fall des Abgasreinigungskatalysators unter Verwendung des (Ce, Pr)-Mischoxids erhalten werden.

Der Gehalt an Verunreinigungen im vorgenannten Abgasreinigungskatalysator beträgt vorzugsweise weniger als 1 Gew.-%. In diesem Fall wird das Abgasreinigungsverhalten des Abgasreinigungskatalysators weiter verbessert.

Gemäß einem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Abgasreinigungskatalysator bereitgestellt, der neben Palladium (Pd) ein Edelmetall als eine katalytische Komponente enthält und ein Mischoxid von Cer (Ce) und Praseodym (Pr) umfaßt, wobei das Mischoxid derart angeordnet ist, daß ein enger Kontakt mit dem Edelmetall verhindert wird. Vorzugsweise umfaßt die katalytische Komponente in dem Abgasreinigungskatalysator Platin und Rhodium, und das Mischoxid ist derart angeordnet, daß ein enger Kontakt mit mindestens einem von Platin und Rhodium verhindert wird. Rhodium ist in diesen Abgasreinigungskatalysatoren eine wesentliche katalytische Komponente. Vorzugsweise ist zusätzlich zu Rhodium Platin enthalten.

Da grundsätzlich das (Ce, Pr)-Mischoxid die katalytische Aktivität der katalytischen Komponente im Abgasreinigungskatalysator verbessert, sind das Abgasreinigungsverhalten bei Niedertemperatur und gleichzeitig das Abgasreinigungsverhalten bei Hochtemperatur, insbesondere das NOx-Reinigungsverhalten, verbessert. Im allgemeinen vermindert die Lokalisierung (Coexistenz) von Platin und Rhodium im engen Kontakt zum (Ce, Pr)-Mischoxid die katalytischen Aktivitäten von Platin und Rhodium. Auch wenn in dem vorliegenden Abgasreinigungskatalysator das (Ce, Pr)-Mischoxid Platin und Rhodium enthält, ist jedoch der Katalysator derart angeordnet bzw. lokalisiert bzw. gestaltet, daß ein enger Kontakt mit mindestens einem von Platin und Rhodium verhindert wird. Dadurch kann eine Herabsetzung der katalytischen Aktivität verhindert werden.

In dem Abgasreinigungskatalysator ist eine Mehrzahl von Katalysatorschichten bzw. katalytischen Schichten, die jeweils eine katalytische Komponente enthalten, bereitgestellt. Ferner ist es bevorzugt, daß während das (Ce, Pr)-Mischoxid in der ersten Katalysatorschicht der Katalysatorschichten enthalten ist, mindestens eines von Platin und Rhodium in der zweiten Katalysatorschicht der Katalysatorschichten enthalten ist. Da in diesem Fall das (Ce, Pr)-Mischoxid definitiv von mindestens einem von Platin und Rhodium entfernt bzw. getrennt angeordnet bzw. lokalisiert ist, wird ein Herabsetzen der katalytischen Funktion von Platin und/oder Rhodium eindeutig

verhindert. Ferner wird das Abgasreinigungsverhalten des Abgasreinigungskatalysators bei Nieder- und Hochtemperatur weiter verbessert.

Vorzugsweise ist im Abgasreinigungskatalysator, welcher die erste und die zweite Katalysatorschicht enthält, Palladium in der ersten Katalysatorschicht als eine katalytische Verbindung enthalten. Da in diesem Fall Palladium mit hoher Niedertemperaturaktivität als eine katalytische Komponente in der ersten Katalysatorschicht verwendet wird, ist das Abgasreinigungsverhalten bei Niedertemperatur, wie direkt nach Anlassen des Motors, verbessert. Da das (Ce, Pr)-Mischoxid die katalytische Aktivität von Palladium bei Hochtemperatur steigert, ist ferner das Abgasreinigungsverhalten, insbesondere das NO<sub>x</sub>-Reinigungsverhalten bei Hochtemperatur, verbessert. Auch wenn das (Ce, Pr)-Mischoxid und Palladium nebeneinander vorliegen, wird die katalytische Aktivität des Palladiums nicht vermindert.

Vorzugsweise ist in jedem der Abgasreinigungskatalysatoren, welche die erste und die zweite Katalysatorschicht enthalten, Aluminiumoxid als Substrat in der ersten und der zweiten Katalysatorschicht enthalten. Der Aluminiumoxidgehalt der zweiten Katalysatorschicht ist derart gestaltet, daß er geringer ist als der von der ersten Katalysatorschicht. In diesem Fall wird insbesondere das Abgasreinigungsverhalten bei Niedertemperatur und das NO<sub>x</sub>-Reinigungsverhalten bei Hochtemperatur noch weiter verbessert. Im Abgasreinigungskatalysator, welcher die erste und die zweite Katalysatorschicht enthält, ist Aluminiumoxid vorzugsweise in der ersten und der zweiten Katalysatorschicht als Substrat enthalten, und der Aluminiumoxidgehalt der zweiten Katalysatorschicht liegt zwischen 25 und 50 Gew.-%. Dadurch wird die Stabilität bzw. Festigkeit sowie Hitzebeständigkeit des Abgasreinigungskatalysators verbessert, und ein Abschälen der Katalysatorschicht wird verhindert.

In jedem der Abgasreinigungskatalysatoren, welche die erste und die zweite Katalysatorschicht enthalten, ist die erste Katalysatorschicht vorzugsweise auf der unteren Schichtseite bzw. untenliegend und die zweite Katalysatorschicht auf der oberen Schichtseite bzw. obenliegend angeordnet. Im allgemeinen wird Palladium durch Katalysatorgifte wie Schwefelanteile, etc., im Abgas vergiftet. Jedoch wird in einem solchen Fall das Palladium in der unteren Katalysatorschicht nicht vergiftet, da der Eintritt des Abgas-Katalysatorgiftes in die untere Schicht der Katalysatorschichten durch die obere Schicht der Katalysatorschichten verhindert wird. In jedem der vorgenannten Abgasreinigungskatalysatoren, in denen Aluminiumoxid in jeder Katalysatorschicht enthalten ist, wird die katalytische Komponente vorzugsweise durch das entsprechende Aluminiumoxid gestützt bzw. getragen. In diesem Fall wird der Kontakt der katalytischen Komponente mit dem Abgas gefördert, und das Abgasreinigungsverhalten der Abgasreinigungskatalysators wird dadurch noch weiter verbessert.

Gemäß einem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Abgasreinigungskatalysator bereitgestellt, welcher eine erste Katalysatorschicht, die ein aktives Metall als eine katalytische Komponente enthält, und eine zweite Katalysatorschicht, welche mindestens eines von Platin und Rhodium als eine katalytische Komponente enthält, umfaßt, wobei ein Gemisch einer Cerverbindung und einer Praseodymverbindung nur in der ersten Katalysatorschicht enthalten ist.

Grundsätzlich sind im Abgasreinigungskatalysator gemäß dieser Ausführungsform das Abgasreinigungsverhalten bei Niedertemperatur und gleichzeitig das Abgasreinigungsverhalten, insbesondere das NO<sub>x</sub>-Reinigungsverhalten, verbessert, da die katalytische Aktivität des aktiven Metalls in der ersten Katalysatorschicht durch ein Gemisch einer Cerverbindung und einer Praseodymverbindung verstärkt wird. Da die Cerverbindung und die Praseodymverbindung und Platin und/oder Rhodium nicht in der gleichen Katalysatorschicht vorliegen, kann eine Verabsetzung der katalytischen Aktivität von Platin und/oder Rhodium verhindert werden, wodurch das Abgasreinigungsverhalten des Abgasreinigungskatalysators weiter verbessert ist.

Vorzugsweise ist der Gehalt an Verunreinigungen in dem Abgasreinigungskatalysator weniger als 1 Gew.-%. Dadurch wird das Abgasreinigungsverhalten des Abgasreinigungskatalysators noch weiter verbessert.

Gemäß einem vierten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Herstellungsverfahren eines Palladiumtragenden bzw. -stützenden Abgasreinigungskatalysators bereitgestellt, umfassend den Schritt des Bereitstellens eines porösen Basis- bzw. Grundmaterials (Substrat) für Palladium als Träger, den Schritt des Herstellens einer Aufschlammung, welche das Palladiumtragende Basismaterial, Ceroxid und ein Mischoxid von Cer und Praseodym als Feststoffanteil enthält, und den Schritt des Brennens der Aufschlammung zum Bilden des Abgasreinigungskatalysators.

Gemäß einem fünften Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Herstellungsverfahren für einen Palladiumtragenden Abgasreinigungskatalysator bereitgestellt, umfassend den Schritt des Mischens eines porösen Basismaterials (Substrat) mit Ceroxid zum Bilden eines Basismaterialgemisches, den Schritt des Bereitstellens des Palladiumtragenden Basismaterialgemisches, den Schritt des Herstellens eines Gemisches, welches das Palladiumtragende Basismaterialgemisch enthält, den Schritt des Herstellens einer Aufschlammung, welche das Palladiumtragende Basismaterialgemisch und das Mischoxid von Cer und Praseodym als Feststoffanteil enthält, und den Schritt des Brennens der Aufschlammung zum Bilden des Abgasreinigungskatalysators.

Durch das Herstellungsverfahren gemäß der vorgenannten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung kann der Abgasreinigungskatalysator, der Ceroxid und das (Ce, Pr)-Mischoxid enthält und Palladium als eine Katalysatorkomponente verwendet, in einfacher Weise erhalten werden. In einem derart hergestellten Abgasreinigungskatalysator kann das Abgasreinigungsverhalten bei Niedertemperatur, wie direkt nach Anlassen des Motors etc., verbessert werden und gleichzeitig kann das Abgasreinigungsverhalten bei Hochtemperatur, insbesondere das NO<sub>x</sub>-Reinigungsverhalten, durch Ceroxid und das (Ce, Pr)-Mischoxid verbessert werden.

Vorzugsweise wird in jedem der vorgenannten Herstellungsverfahren das (Ce, Pr)-Verbindungsgemisch durch Co-Fällung einer wäßrigen Nitratlösung von Cer mit einer wäßrigen Nitratlösung von Praseodym hergestellt. Demzufolge läßt sich das Verhältnis von Cer zu Praseodym in dem (Ce, Pr)-Mischoxid einfach einstellen.

Gemäß einem sechsten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Herstellungsverfahren eines Abgasreinigungskatalysators bereitgestellt, umfassend den Schritt des Bildens einer unteren bzw. untenliegenden Katalysatorschicht, die sowohl Palladium auf einer Trägeroberfläche als eine katalytische Komponente als auch ein

Mischoxid von Cer und Praseodym enthält, und den Schritt des Bildens einer oberen bzw. oberliegenden Katalysatorschicht, die sowohl mindestens eines von Platin und Rhodium auf der unteren bzw. unterliegenden Oberfläche der Katalysatorschicht als eine katalytische Komponente als auch Ceroxid enthält. In dem Herstellungsverfahren des Abgasreinigungskatalysators wird vorzugsweise in dem Schritt des Bildens der oberen Katalysatorschicht die obere Katalysatorschicht durch Beschichten der Oberfläche der unteren Katalysatorschicht mit einer Ceroxid-enthaltenden Aufschlämmung, welches mindestens eines von Platin und Rhodium trägt, gebildet.

Gemäß dem Herstellungsverfahren ist es möglich, in einfacher Weise einen Abgasreinigungskatalysator zu erhalten, der mit einer unteren Katalysatorschicht, die das (Ce, Pr)-Mischoxid, ein Promotor für die katalytische Komponente Palladium, enthält, und einer oberen Katalysatorschicht, die Ceroxid, ein Promotor für die katalytischen Komponenten Platin und/oder Rhodium, enthält, ausgestattet ist. Da in dem derart erhaltenen Abgasreinigungskatalysator Palladium mit hoher Niedertemperaturaktivität in der unteren Katalysatorschicht verwendet wird, kann das Abgasreinigungsverhalten bei Niedertemperatur, wie direkt nach Anlassen des Motors, verbessert werden. Da das (Ce, Pr)-Mischoxid die katalytische Aktivität von Palladium bei Hochtemperatur verbessert, ist ferner das Abgasreinigungsverhalten bei Hochtemperatur, insbesondere das NO<sub>x</sub>-Reinigungsverhalten, verbessert. Da zusätzlich die obere Katalysatorschicht kein (Ce, Pr)-Mischoxid enthält, wird die katalytische Aktivität von Platin und/oder Rhodium nicht vermindert, wodurch das Abgasreinigungsverhalten des Abgasreinigungskatalysators noch weiter verbessert wird.

Verschiedene Eigenschaften und Vorteile der vorliegenden Erfindung sind nachstehend detailliert durch die folgenden, bevorzugten Ausführungsformen, die sich auf die beigefügten Zeichnungen beziehen, beschrieben, wobei sich die Bezugszeichen auf ähnliche oder entsprechende Teile beziehen.

Fig. 1 ist eine Längsschnittansicht eines Abgasreinigungskatalysators gemäß der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Fig. 2 ist eine Längsschnittansicht einer Abgasreinigungsvorrichtung unter Verwendung des in Fig. 1 gezeigten Abgasreinigungskatalysators.

Fig. 3 ist eine graphische Darstellung, welche die T50-Temperatur von Abgasreinigungskatalysatoren gemäß der Ausführungsform hinsichtlich HC, CO und NO<sub>x</sub> im Vergleich zu den Vergleichsbeispielen zeigt.

Fig. 4 ist eine graphische Darstellung, welche das NO<sub>x</sub>-Reinigungsverhältnis bei 400°C und 500°C des Abgasreinigungskatalysators gemäß der ersten Ausführungsform im Vergleich zu den Vergleichsbeispielen zeigt.

Fig. 5 ist eine graphische Darstellung, welche die T50-Temperatur und das C400-Reinigungsverhältnis von verschiedenen Abgasreinigungskatalysatoren, welche Mischoxide von Cer und Seltenerdelementen enthalten, hinsichtlich HC zeigt.

Fig. 6 ist eine graphische Darstellung, welche die T50-Temperatur und das C400-Reinigungsverhältnis von verschiedenen Abgasreinigungskatalysatoren, welche Mischoxide von Cer und Seltenerdelemente enthalten, hinsichtlich NO<sub>x</sub> zeigt.

Fig. 7 ist eine graphische Darstellung, welche die T50-Temperatur und das C400-Reinigungsverhältnis von verschiedenen Abgasreinigungskatalysatoren, welche Mischoxiden von Cer und Seltenerdelemente enthalten, hinsichtlich CO zeigt.

Fig. 8 ist eine graphische Darstellung, welche die gemessenen T50-Temperaturen von mehreren Abgasreinigungskatalysatoren, welche (Ce, Pr)-Mischoxide mit unterschiedlichem Pr-Verhältnis x enthalten, hinsichtlich HC, CO und NO<sub>x</sub> zeigt.

Fig. 9 ist eine graphische Darstellung, welche das gemessene C400-Reinigungsverhältnis und C500-Reinigungsverhältnis von mehreren Abgasreinigungskatalysatoren, welche (Ce, Pr)-Mischoxide mit unterschiedlichem Pr-Verhältnis x enthalten, hinsichtlich CO und NO<sub>x</sub> zeigt.

Fig. 10 ist eine weitere graphische Darstellung, welche das gemessene C400-Reinigungsverhältnis und C500-Reinigungsverhältnis von mehreren Abgasreinigungskatalysatoren, welche (Ce, Pr)-Mischoxide mit unterschiedlichem Pr-Verhältnis x enthalten, hinsichtlich CO und NO<sub>x</sub> zeigt.

Fig. 11 ist eine weitere graphische Darstellung, welche das gemessene C400-Reinigungsverhältnis und C500-Reinigungsverhältnis von mehreren Abgasreinigungskatalysatoren, welche (Ce, Pr)-Mischoxide mit unterschiedlichem Pr-Verhältnis x enthalten, hinsichtlich CO und NO<sub>x</sub> zeigt.

Fig. 12 ist eine graphische Darstellung, welche die gemessene T50-Temperatur von mehreren Abgasreinigungskatalysatoren, welche einen Promotor mit unterschiedlichen Gew.-% an Ceroxid enthalten, hinsichtlich HC, CO und NO<sub>x</sub> zeigt.

Fig. 13 ist eine graphische Darstellung, welche das gemessene C400-Reinigungsverhältnis und C500-Reinigungsverhältnis von mehreren Abgasreinigungskatalysatoren, welche einen Promotor mit unterschiedlichen Gew.-% an Ceroxid enthalten, hinsichtlich CO und NO<sub>x</sub> zeigt.

Fig. 14 ist eine weitere graphische Darstellung, welche das gemessene C400-Reinigungsverhältnis und C500-Reinigungsverhältnis von mehreren Abgasreinigungskatalysatoren, welche einen Promotor mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen von CeO<sub>2</sub>/(Ce, Pr)O<sub>2</sub> enthalten, hinsichtlich CO zeigt.

Fig. 15 ist eine weitere graphische Darstellung, welche das gemessene C400-Reinigungsverhältnis und C500-Reinigungsverhältnis von Abgasreinigungskatalysatoren, welche einen Promotor mit unterschiedlichem Gewichtsverhältnis von CeO<sub>2</sub>/(Ce, Pr)O<sub>2</sub> enthalten, hinsichtlich NO<sub>x</sub> zeigt.

Fig. 16 ist eine Längsschnittansicht einer Abgasreinigungsvorrichtung gemäß der zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Fig. 17 ist eine graphische Darstellung, welche die T50-Temperatur von Abgasreinigungskatalysatoren (Probe B) gemäß der zweiten Ausführungsform im Vergleich zu Vergleichsbeispielen (Proben A, C) hinsichtlich NO<sub>x</sub> und HC zeigt.

Fig. 18 ist eine graphische Darstellung, welche die T50-Temperatur von Abgasreinigungskatalysatoren (Probe

B) gemäß der zweiten Ausführungsform im Vergleich zu Vergleichsbeispielen (Proben A, C, D, E) hinsichtlich HC, CO und NOx zeigt.

Fig. 19 ist eine graphische Darstellung, welche das C400-Reinigungsverhältnis und C500-Reinigungsverhältnis von Abgasreinigungskatalysatoren (Probe B) gemäß der zweiten Ausführungsform im Vergleich zu Vergleichsbeispielen (Proben A, C, D, E) hinsichtlich NOx zeigt.

Fig. 20 ist eine graphische Darstellung, welche das C400-Reinigungsverhältnis und C500-Reinigungsverhältnis von Abgasreinigungskatalysatoren (Probe B) gemäß der zweiten Ausführungsform im Vergleich zu Vergleichsbeispielen (Proben A, C, D, E) hinsichtlich CO zeigt.

Fig. 21 ist eine graphische Darstellung, welche das NOx-Reinigungsverhältnis von Abgasreinigungskatalysatoren (Probe B) gemäß der zweiten Ausführungsform im Vergleich zu Vergleichsbeispielen (Probe A, C) zeigt.

Fig. 22 ist eine graphische Darstellung, welche Eigenschaftsveränderungen bezüglich des Abschaltverhältnisses der Katalysatorschicht hinsichtlich des Aluminiumoxidgehalts der oberen Katalysatorschicht im Abgasreinigungskatalysator zeigt.

Fig. 23 ist eine graphische Darstellung, die Eigenschaftsveränderungen bezüglich des Abgasreinigungsverhaltens des Abgasreinigungskatalysators hinsichtlich des Ceroxid-Degradationsverhältnisses bzw.-abbauverhältnisses zeigt.

Im folgenden wird eine erste Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ausführlich beschrieben. Wie in Fig. 2 gezeigt, ist auf dem Auspuffsystem 1 zum Abgasausstoß eines Fahrzeugmotors (nicht gezeigt) eine Abgasreinigungsvorrichtung 2 unmittelbar angeordnet. Der Abgasreinigungskatalysator 3 zur Reinigung von Luftschadstoffen, wie HC, CO, NOx, etc., im Abgas durch deren Zersetzung in H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, etc. ist auf der Innenseite der Abgasreinigungsvorrichtung 2 eingebracht.

Dann wird das Luft-Brennstoff-Verhältnis des Motors für eine vorbestimmte Zeitdauer nach Anlassen des Motors auf ein reicheres Verhältnis ( $A/F = 13$  bis  $14$ ) eingestellt, welches reicher ist als das theoretische Luft-Brennstoff-Verhältnis ( $A/F = 14,7$ ). Nach Ablauf der Zeitdauer wird das Luft-Brennstoff-Verhältnis mittels O<sub>2</sub>-Prozeßsteuerung derart kontrolliert, daß es dem theoretischen Luft-Brennstoff-Verhältnis entspricht.

Anschließend wird die Abgasreinigungsvorrichtung 2 unmittelbar dem stromaufwärts liegenden Bereich, d. h. dem Auspuffkrümmer, des Auspuffsystems 1 angeordnet. Dies bedeutet, daß die Abgasreinigungsvorrichtung 2 eine Abgasreinigungsvorrichtung vom direkt verbundenen Typ ist. Demzufolge wird die Abgastemperatur, die in die Abgasreinigungsvorrichtung 2 eingeführt wird, vergleichsweise hoch, der Temperaturanstieg im Abgasreinigungskatalysator 3 direkt nach Anlassen des Motors etc. gefördert und das Abgasreinigungsverhalten verbessert. Da die Temperatur des Abgasreinigungskatalysators unter Normalbetrieb zum Ansteigen neigt, ist im Gegensatz dazu eine Verbesserung hinsichtlich des Abgasreinigungsverhaltens bei Hochtemperatur erforderlich.

Wie in Fig. 1 gezeigt, ist in dem Abgasreinigungskatalysator 3 eine katalysatortragende Schicht 5 auf dem wabenartigen Träger 4 aus Cordierit, einem Material mit ausgezeichneter Hitzebeständigkeit, gebildet (fixiert). In diesem Fall wird Cordierit als Trägermaterial verwendet, wobei das Trägermaterial aber nicht auf Cordierit beschränkt ist. In diesem Abgasreinigungskatalysator 3 wird eine einfache Katalysator-tragende Schicht 5 auf dem Träger 4 gebildet, aber eine weitere Katalysator-tragende Schicht kann auf der Außenseite oder der Innenseite oder auf beiden Seiten dieser Katalysator-tragenden Schicht 5 gebildet sein.

Gründlegend weist die Katalysator-tragende Schicht 5 eine Bauweise auf, in welcher Palladium, eine katalytische Komponente (aktive Spezies), durch das Substrat, poröses  $\gamma$ -Aluminiumoxid ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), getragen wird. In dieser Katalysator-tragenden Schicht 5 sind Ceroxid (Ceria) und das (Ce, Pr)-Mischoxid als Promotoren (OSC, "oxygen storing component": Sauerstoff-speichernde Komponente) enthalten. In diesem (Ce, Pr)-Mischoxid weisen Cer und Praseodym ein chemisches Bindungsverhältnis auf und liegen in kristalliner Form vor. Das Verhältnis von Cer zu Praseodym kann wahlweise eingestellt werden. Wenn demnach die chemische Formel des (Ce, Pr)-Mischoxids durch (Ce<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> ausgedrückt wird, kann der Wert x wahlweise innerhalb des Bereichs von 0—1 eingestellt werden. Ceroxid und das (Ce, Pr)-Mischoxid werden nur physikalisch miteinander gemischt, und es tritt kein chemisches Bindungsverhältnis zwischen den beiden auf.

Im folgenden wird das Herstellungsverfahren des Abgasreinigungskatalysators 3 beschrieben. Der Abgasreinigungskatalysator 3 wird durch die folgenden Schritte hergestellt.

#### (1) Hitzebehandlung von $\gamma$ -Aluminiumoxid

Reines  $\gamma$ -Aluminiumoxid-Pulver wird einer Hitzebehandlung in 900°C heißer Luft für 50 Stunden unterworfen. Durch diese Behandlung wird die Hitzestabilität des  $\gamma$ -Aluminiumoxids verbessert.

#### (2) Aufbringen des Palladiums

Nach physikalischem Mischen des hitzebehandelten  $\gamma$ -Aluminiumoxids und des Ceroxidpulvers wird tropfenweise eine wäßrige Lösung einer Palladiumverbindung (z. B. Dinitrodiamin-palladium), der aktiven Spezies, zu dem Gemisch zur Imprägnierung zugegeben und anschließend das Gemisch getrocknet. Auf diese Weise wird ein Palladium-tragendes Pulver, in welchem Palladium, eine katalytische Komponente (aktive Spezies), von  $\gamma$ -Aluminiumoxid und Ceroxid getragen wird, erhalten.

#### (3) Synthese des (Ce, Pr)-Mischoxid

Nach Mischen der wäßrigen Nitratlösung von Cer und der wäßrigen Nitratlösung von Praseodym, wird Ammoniak zu diesem Gemisch gegeben, um eine Co-Fällung zu bewirken. Anschließend wird der Niederschlag



gewaschen, getrocknet und bei einer Temperatur von etwa 600°C gebrannt, wodurch das (Ce, Pr)-Mischoxidpulver erhalten wird. Das molare Verhältnis von Cer zu Praseodym in diesem (Ce, Pr)-Mischoxid wird vorzugsweise im Bereich von etwa (99,9—70):(0,1—30) eingestellt.

#### (4) Herstellung einer Aufschlammung zum Waschbeschichten

Das Palladium-tragende Pulver wird mit dem (Ce, Pr)-Mischoxidpulver, Wasser und Bindemittel (z. B. Aluminiumhydroxid) zur Herstellung einer Aufschlammung für ein Waschbeschichten gemischt. In dieser Aufschlammung zum Waschbeschichten ist das Gewichtsverhältnis von Ceroxid und dem (Ce, Pr)-Mischoxid auf einen bestimmten Bereich, z. B. 9/1(9 : 1)—7/3(7 : 3) eingestellt.

#### (5) Waschbeschichten auf den Träger

Der Cordierit-umfassende, wabenartige Träger wird in die Aufschlammung zum Waschbeschichten getaucht, und anschließend wird der Aufschlammungsüberschuß beseitigt bzw. weggeblasen. Auf diese Weise wird der Träger mit der Waschbeschichtungs-Aufschlammung beschichtet. Anschließend wird der derartig beschichtete Träger bei einer Temperatur von etwa 150°C getrocknet und bei einer Temperatur von etwa 500°C für etwa 2 Stunden gebrannt. Dadurch wird der Abgasreinigungskatalysator fertiggestellt. In diesem Abgasreinigungskatalysator ist das Trägervolumen ("Trägergewicht") bezüglich des Trägers auf 33—40% des Trägergewichtes eingestellt.

Im folgenden werden die Meßergebnisse bezüglich des Reinigungsverhaltens des erfindungsgemäßen Abgasreinigungskatalysators, der auf diese Weise hergestellt wurde, im Vergleich mit denen eines Abgasreinigungskatalysators (Vergleichsbeispiele), der durch herkömmliche Herstellungsverfahren hergestellt wurde, beschrieben. Der Abgasreinigungskatalysator als Vergleichsbeispiel wird durch ein ähnliches Verfahren hergestellt, wobei nur Ceroxid als ein Promotor verwendet wird, wie in dem Fall des erfindungsgemäßen Abgasreinigungskatalysators. Das Gewicht von Ceroxid ist das gleiche wie im Fall der erfindungsgemäßen Ausführungsform.

Das Abgasreinigungsverhalten beider Abgasreinigungskatalysatoren (Aktivitätsauswertung) wird unter den folgenden Bedingungen bewertet, wobei ein Reaktor vom Atmosphärendruck-Festbett-Durchfluß-Typ verwendet wird. Für das zu reinigende Abgas wird ein dem Abgas equivalentes Modellgas mit der folgenden Zusammensetzung verwendet, welche dem Luftgemisch entspricht, dessen Luft-Brennstoff-Verhältnis A/F 14,7 + 0,9 (1 Hz) beträgt. Die Raumgeschwindigkeit des Modellgases in dem Reaktor wird auf 60 000 h<sup>-1</sup> eingestellt.

#### Zusammensetzung des Modellgases

Propylen:	1665 ppm*	H <sub>2</sub> :	0,2%
NO <sub>x</sub> :	0,1%	O <sub>2</sub> :	0,6%
CO:	0,6%	CO <sub>2</sub> :	13,9%
N <sub>2</sub> :	Rest		

\* ppm ausgedrückt durch den Gehalt bezogen auf das Gewicht an Kohlenstoff

Fig. 3 zeigt die Meßwerte der T50-Temperatur bezüglich HC, CO und NO<sub>x</sub> nach Hitzebehandlung des erfindungsgemäßen Abgasreinigungskatalysators und des herkömmlichen Abgasreinigungskatalysators als Vergleichsbeispiel. Beide Katalysatoren wurden bei 1000°C Luft für 24 Stunden hitzebehandelt, um die Hochtemperatur-Hitzebeständigkeit nachzuweisen. Die T50-Temperatur ist die Abgas-Einlaßtemperatur [°C], wenn das HC-, CO- oder NO<sub>x</sub>-Reinigungsverhältnis 50% wird. Die T50-Temperatur ist demnach ein Index zur Bewertung des Abgasreinigungsverhaltens bei Niedertemperatur oder der Niedertemperatur-Aktivität des Abgasreinigungskatalysators, wobei angezeigt wird, daß je niedriger die T50-Temperatur, desto besser das Abgasreinigungsverhalten bei Niedertemperatur oder die Niedertemperatur-Aktivität ist.

Fig. 4 zeigt die Meßwerte des NO<sub>x</sub>-Reinigungsverhaltens bei 400°C und 500°C nach Hitzebehandeln des erfindungsgemäßen Abgasreinigungskatalysators und des herkömmlichen Abgasreinigungskatalysators als Vergleichsbeispiel. Beide Katalysatoren wurden bei 1000°C Luft für 24 Stunden hitzebehandelt, um die Hochtemperatur-Hitzebeständigkeit nachzuweisen.

Wie in Fig. 3 gezeigt, wird die T50-Temperatur bezüglich CO und NO<sub>x</sub> in dem erfindungsgemäßen Abgasreinigungskatalysator im Vergleich zu dem herkömmlichen Abgasreinigungskatalysator vermindert, und die T50-Temperatur bezüglich HC ist nahezu gleich. Demzufolge liefert der erfindungsgemäße Abgasreinigungskatalysator ein besseres Abgasreinigungsverhalten bei Niedertemperatur bzw. eine bessere Niedertemperatur-Aktivität als der herkömmliche Abgasreinigungskatalysator.

Wie in Fig. 4 gezeigt, steigt die T50-Temperatur bezüglich der NO<sub>x</sub>-Reinigungsverhältnisse bei 400°C und 500°C in dem erfindungsgemäßen Abgasreinigungskatalysator im Vergleich zu dem herkömmlichen Abgasreinigungskatalysator an. Demzufolge liefert der erfindungsgemäße Abgasreinigungskatalysator gleichzeitig sowohl ein ausgezeichnetes Abgasreinigungsverhalten bei Niedertemperatur als auch ein ausgezeichnetes NO<sub>x</sub>-Reini-

gungsverhalten bei Hochtemperatur. In dem Abgasreinigungskatalysator ist der Gehalt an Verunreinigungen vorzugsweise weniger als 1 Gew.-%. In diesem Fall ist das Abgasreinigungsverhalten des Abgasreinigungskatalysators noch weiter verbessert.

In dem erfindungsgemäßen Abgasreinigungskatalysator (im folgenden auch "der vorliegende Abgasreinigungskatalysator" genannt), wird das (Ce, Pr)-Mischoxid als Promotor verwendet. Auch wenn Praseodym durch andere Seltenerdelemente (X), die anders als Praseodym sind, ersetzt wird, ergibt sich dennoch die Möglichkeit, ähnliche Mechanismen und Wirkungen zu erreichen. Daher wurden verschiedene Abgasreinigungskatalysatoren unter Verwendung von Mischoxiden von Cer und solcher Seltenerdelemente (im folgenden "(Ce, X)-Mischoxid" genannt) als Promotoren hergestellt, und das Abgasreinigungsverhalten dieser Abgasreinigungskatalysatoren wurde untersucht.

Fig. 5—7 zeigen bezüglich HC, NOx und CO Meßwerte der T50-Temperatur und der C400-Temperatur von Abgasreinigungskatalysatoren, welche das (Ce, X)-Mischoxid enthalten, wenn Yttrium (Y), Lanthan (La), Praseodym (Pr), Neodym (Nd), Samarium (Sm), Europium (Eu), Gadolinium (Gd), Terbium (Tb), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er) oder Ytterbium (Yb) als Seltenerdelement (X) verwendet wird. Fig. 5—7 zeigen ebenfalls bezüglich HC, NOx und CO die Meßwerte der T50-Temperatur und des C400-Reinigungsverhältnisses von zwei Typen herkömmlicher Abgasreinigungskatalysatoren (Vergleichsbeispiele A und B), welche kein Mischoxid enthalten.

Die Eigenschaften der Abgasreinigungskatalysatoren, welche das (Ce, X)-Mischoxid enthalten, und der Vergleichsbeispiele A und B sind im folgenden gezeigt. Der erfindungsgemäße Abgasreinigungskatalysator enthält das (Ce, Pr)-Mischoxid, Ceroxid, Palladium und Aluminiumoxid, wie vorgenannt beschrieben, jedoch ist in dem Abgasreinigungskatalysator, der das (Ce, X)-Mischoxid enthält, das (Ce, Pr)-Mischoxid in dem vorliegenden Abgasreinigungskatalysator durch den gleichen Anteil an (Ce, X)-Mischoxid ersetzt. Demzufolge enthalten der vorliegende Abgasreinigungskatalysator und der Abgasreinigungskatalysator, der das (Ce, X)-Mischoxid enthält, den gleichen Anteil an Ceroxid, Palladium und Aluminiumoxid (nur die Typen des Seltenerdelementes unterscheiden sich).

In den Vergleichsbeispielen A und B ist X des (Ce, X)-Mischoxids enthaltenden Abgasreinigungskatalysators durch Cer ersetzt, d. h. das (Ce, Pr)-Mischoxid in dem vorliegenden Abgasreinigungskatalysator ist durch Ceroxid ( $\text{CeO}_2$ ) in der zu dem Mischoxid entsprechenden Menge ersetzt. Jedoch ist der mit dem (Ce, Pr)-Mischoxid zu ersetzende Oberflächenbereich von Ceroxid  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  für Vergleichsbeispiel A und  $70 \text{ m}^2/\text{g}$  für Vergleichsbeispiel B.

In diesem Fall ist das C400-Reinigungsverhältnis das Reinigungsverhältnis [%] von HC, CO oder NOx, wenn die Einlaßtemperatur des Abgases  $400^\circ\text{C}$  beträgt. Wenn daher die Einlaßtemperatur des Abgases  $500^\circ\text{C}$  beträgt, wird das Reinigungsverhältnis C500-Reinigungsverhältnis bezeichnet. Daher ist das C400-Reinigungsverhältnis ein Index für die Bewertung des Abgasreinigungsverhaltens bei Hochtemperatur von etwa  $400^\circ\text{C}$ , während das C500-Reinigungsverhältnis ein Index zur Bewertung des Abgasreinigungsverhaltens bei Hochtemperatur von etwa  $500^\circ\text{C}$  ist.

In jedem dieser Abgasreinigungskatalysatoren ist der Palladium-tragende Wert auf  $1,3 \text{ g Pd/L Katalysator}$  ("g/L-Kat.") eingestellt, und  $\gamma$ -Aluminiumoxid wird als Substrat verwendet. In dem Abgasreinigungskatalysator, der dieses Mischoxid enthält, ist ferner das molare Verhältnis von Cer zu Seltenerdelement auf 7/3 eingestellt. Wenn daher das Elementsymbol jedes Seltenerdelements durch X ausgedrückt wird, wird jedes der Mischoxide durch  $(\text{Ce}_0,7, \text{X}_{0,3})\text{O}_2$  ausgedrückt. Jeder Abgasreinigungskatalysator wurde hitzebehandelt, wobei die entsprechenden Abgasreinigungskatalysatoren  $1000^\circ\text{C}$  Luft für 24 Stunden ausgesetzt wurden. Für das zu behandelnde Abgas wird ein dem Abgas äquivalentes Modellgas verwendet, das dem Luftgemisch entspricht, dessen Luft-Brennstoff-Verhältnis A/F  $14,7 \pm 0,9$  beträgt.

Wie in Fig. 5—7 gezeigt, wird davon ausgegangen, daß solche Katalysatoren, welche Praseodym als Seltenerdelement verwenden, im allgemeinen das beste Abgasreinigungsverhalten von verschiedenen Mischoxiden liefern. Da jedoch auch bei Verwendung von Terbium als ein Seltenerdelement das umfassende Abgasreinigungsverhalten, insbesondere das NOx- und CO-Reinigungsverhalten bei Hochtemperatur, ausgezeichnet ist, wird davon ausgegangen, daß das (Ce, Tb)-Mischoxid als ein Promotor für den Abgasreinigungskatalysator verwendet werden kann.

Die folgende Beschreibung beruht auf den Ergebnissen verschiedener Experimente, die durchgeführt worden sind, um ein bevorzugtes Verhältnis von Praseodym zu Cer im (Ce, Pr)-Mischoxid, das zusammen mit einem Promotor des Abgasreinigungskatalysators verwendet wird, bereitzustellen.

In der folgenden Beschreibung wird das Verhältnis von Praseodym zu Cer in den (Ce, Pr)-Mischoxiden (im folgenden das "Pr-Verhältnis" genannt) durch ein molares Verhältnis ausgedrückt. Die Bezeichnung dieses Pr-Verhältnisses mit x ermöglicht es, das (Ce, Pr)-Mischoxid durch  $(\text{Ce}_{1-x}, \text{Pr}_x)\text{O}_2$  auszudrücken.

Fig. 8 zeigt einen Meßwert der T50-Temperatur für HC, CO und NOx in mehreren Abgasreinigungskatalysatoren (nach einem Stabilitätstest, durchgeführt bei  $1000^\circ\text{C}$  für 24 Stunden), die (Ce, Pr)-Mischoxide mit unterschiedlichem Pr-Verhältnis x enthalten. Fig. 9 zeigt Meßwerte des C400-Reinigungsverhältnisses und C500-Reinigungsverhältnisses bezüglich CO und NOx in mehreren Abgasreinigungskatalysatoren (nach einem Stabilitätstest, durchgeführt bei  $1000^\circ\text{C}$  für 24 Stunden), die (Ce, Pr)-Mischoxide mit unterschiedlichem Pr-Verhältnis x enthalten.

Zusätzlich zeigen Fig. 10 und Fig. 11 Balkendiagramme des C400-Reinigungsverhältnisses und C500-Reinigungsverhältnisses bezüglich CO und NOx in mehreren Abgasreinigungskatalysatoren, die (Ce, Pr)-Mischoxide mit unterschiedlichem Pr-Verhältnis x von Fig. 9 enthalten.

Gemäß Fig. 8 sind die T50-Temperaturen von HC und CO vorzugsweise gering, wenn das Pr-Verhältnis x zwischen etwa 0,03 und 0,07 liegt, wodurch angezeigt wird, daß das HC- und CO-Reinigungsverhalten bei Niedertemperatur sehr zufriedenstellend ist.



Gemäß Fig. 9 ist das NO<sub>x</sub>-Reinigungsverhältnis bei Hochtemperatur vorzugsweise hoch, wenn das Pr-Verhältnis  $x$  zwischen etwa 0,05 und 0,5 liegt, wodurch angezeigt wird, daß das NO<sub>x</sub>-Reinigungsverhalten bei Hochtemperatur sehr hoch ist, insbesondere, wenn es zwischen 0,07 und 0,2 liegt. Weiterhin zeigt es an, daß wenn das Pr-Verhältnis  $x$  zwischen 0,05 und 0,07 liegt, das CO-Reinigungsverhältnis hoch ist. Gemäß den in Fig. 8 bis Fig. 11 gezeigten Meßwerten liegt der geeignete Bereich des Pr-Verhältnisses  $x$  ungefähr zwischen 0,03 und 0,5, bei welchem das NO<sub>x</sub>-Reinigungsverhalten bei Hochtemperatur besonders verbessert ist. Jedoch liegt das Pr-Verhältnis  $x$  vorzugsweise zwischen 0,03 und 0,2, bei welchem das NO<sub>x</sub>-Reinigungsverhältnis und das CO-Reinigungsverhältnis bei Hochtemperatur besonders verbessert sind. Das Pr-Verhältnis  $x$  liegt jedoch am geeignetsten zwischen 0,05 und 0,07, bei welchem sowohl das NO<sub>x</sub>-Reinigungsverhältnis und das CO-Reinigungsverhältnis bei Hochtemperatur als auch das HC-, CO- und NO<sub>x</sub>-Reinigungsverhalten bei Niedertemperatur deutlich verbessert sind.

In dem erfindungsgemäßen Abgasreinigungskatalysator, wie zuvor beschrieben, werden Ceroxid und das (Ce, Pr)-Mischoxid als Promotoren verwendet. Diese liegen einfach im physikalisch gemischten Zustand vor, aber das Abgasreinigungsverhalten des Abgasreinigungskatalysators wird gemäß deren Mischungsverhältnis variiert. Nachfolgend werden Ergebnisse verschiedener Experimente, die durchgeführt worden sind, um ein bevorzugtes Mischungsverhältnis von Ceroxid zum (Ce, Pr)-Mischoxid in dem erfindungsgemäßen Abgasreinigungskatalysator aufzufinden, beschrieben.

In Fig. 12 oder Fig. 13 ist das Mischungsverhältnis von Ceroxid zum (Ce, Pr)-Mischoxid in Gew.-% an Ceroxid im gesamten Promotor (im folgenden "Gew.-% an Ceroxid" bezeichnet) ausgedrückt. Wenn z. B. das Gew.-% an Ceroxid null ist, besteht der Promotor nur aus (Ce, Pr)-Mischoxid, und im Fall von 50% sind Ceroxid und das (Ce, Pr)-Mischoxid in gleichen Gewichtanteilen im Promotor enthalten, und im Fall von 100% besteht der Promotor nur aus Ceroxid.

In Fig. 14 und Fig. 15 wird das Mischungsverhältnis von Ceroxid zum (Ce, Pr)-Mischoxid durch das Gewichtsverhältnis von Ceroxid zum (Ce, Pr)-Mischoxid ( $\text{CeO}_2/(\text{Ce, Pr})\text{O}_2$ ) im Promotor ausgedrückt. Wenn z. B. das ( $\text{CeO}_2/(\text{Ce, Pr})\text{O}_2$ ) 0/10 ist, besteht der Promotor nur aus dem (Ce, Pr)-Mischoxid, und im Fall von 5/5 sind Ceroxid und das (Ce, Pr)-Mischoxid in gleichen Gewichtanteilen im Promotor enthalten, und im Fall von 10/0 besteht der Promotor nur aus Ceroxid.

Fig. 12 zeigt Meßwerte der T50-Temperatur bezüglich HC, CO und NO<sub>x</sub> in mehreren Abgasreinigungskatalysatoren, die Promotoren mit variierenden Gew.-% an Ceroxid enthalten. Fig. 13 zeigt Meßwerte des C400-Reinigungsverhältnisses und C500-Reinigungsverhältnisses bezüglich CO und NO<sub>x</sub> in mehreren Abgasreinigungskatalysatoren, die Promotoren mit verschiedenen Gew.-% an Ceroxid enthalten. Zusätzlich zeigen Fig. 14 und Fig. 15 das C400-Reinigungsverhältnis und C500-Reinigungsverhältnis bezüglich CO und NO<sub>x</sub>, ausgedrückt durch Balkendiagramme, in mehreren Abgasreinigungskatalysatoren, die Promotoren mit verschiedenem  $\text{CeO}_2/(\text{Ce, Pr})\text{O}_2$  von Fig. 13 enthalten.

Gemäß der in Fig. 12 bis Fig. 15 gezeigten Meßwerte ist im allgemeinen die T50-Temperatur von HC, CO und NO<sub>x</sub> umso geringer, je höher der Gew.-% -Anteil an Ceroxid ist. Wenn die Gew.-% an Ceroxid 90% überschreiten, scheint die T50-Temperatur wiederum anzusteigen. Wenn die Gew.-% an Ceroxid im allgemeinen 90% oder weniger betragen, steigt das C400-Reinigungsverhältnis und C500-Reinigungsverhältnis von NO<sub>x</sub> an. Wenn die Gew.-% an Ceroxid im allgemeinen 70% oder mehr sind, steigt das C400-Reinigungsverhältnis und C500-Reinigungsverhältnis von CO an. Demgemäß wird angenommen, daß ein Einstellen der Gew.-% an Ceroxid auf einen Bereich von etwa 70% bis 90% sowohl das Abgasreinigungsverhalten bei Niedertemperatur des Abgasreinigungskatalysators als auch das NO<sub>x</sub>- und CO-Reinigungsverhalten bei Hochtemperatur verbessern kann.

Im folgenden wird eine zweite Ausführungsform der Erfindung weiter erläutert. In der zweiten Ausführungsform wird wie in der ersten Ausführungsform eine Abgasreinigungsvorrichtung 2 unmittelbar auf das Auspuffsystem 1 angeordnet, und in die Innenseite dieser Abgasreinigungsvorrichtung 2 wird der Abgasreinigungskatalysator 3 gefüllt bzw. eingebracht (siehe Fig. 2).

Wie in Fig. 16 gezeigt, wird in dem Abgasreinigungskatalysator 3 eine untere Katalysatorschicht 6 (erste Katalysatorschicht) auf dem wabenartigen Träger 4 aus Cordierit, einem Material mit ausgezeichneter Hitzebeständigkeit, gebildet bzw. fixiert. Weiterhin wird auf dieser unteren Katalysatorschicht 6 eine obere Katalysatorschicht 7 gebildet. In diesem Fall wird Cordierit als Trägermaterial verwendet, aber das Trägermaterial ist nicht auf Cordierit beschränkt.

Die untere Katalysatorschicht 6 weist grundsätzlich eine Bauweise auf, in welcher Palladium, eine katalytische Komponente (aktives Spezies), von einem Substrat, porösem  $\gamma$ -Aluminiumoxid, getragen wird. Zusätzlich sind in dieser unteren Katalysatorschicht 6 Ceroxid (Ceria) und das (Ce, Pr)-Mischoxid als Promotoren enthalten. In diesem (Ce, Pr)-Mischoxid weisen Cer und Praseodym ein chemisches Bindungsverhältnis auf und liegen in kristalliner Form vor. Dagegen sind Ceroxid und das (Ce, Pr)-Mischoxid nur physikalisch gemischt, und es tritt kein chemisches Bindungsverhältnis zwischen den beiden auf.

In dieser unteren Katalysatorschicht 6 kann das Verhältnis von Cer und Praseodym in dem (Ce, Pr)-Mischoxid wahlweise eingestellt werden, aber in dieser Ausführungsform wird das molare Verhältnis von Cer zu Praseodym auf 9/1 eingestellt. Das Atomgewicht von Cer ist 140,12, während das Atomgewicht von Praseodym 140,91 ist, also nahezu gleich ist. Demnach ist das Gewichtsverhältnis von Cer zu Praseodym nahezu gleich zu den Molverhältnissen. Das Verhältnis von  $\gamma$ -Aluminiumoxid zu Ceroxid zum (Ce, Pr)-Mischoxid in dieser unteren Katalysatorschicht 6 wird auf 20 : 19 : 1, bezogen auf das Gewicht, eingestellt.

Andererseits weist die obere Katalysatorschicht 7 eine Bauweise auf, in welcher Platin (Pt) und Rhodium (Rh), die beiden Katalysatorkomponenten (aktive Spezies), von bzw. auf Ceroxid getragen werden, welches ein Substrat ist, aber gleichzeitig als Promotor fungiert. In diesem Fall ist in dieser oberen Katalysatorschicht kein

(Ce, Pr)-Mischoxid enthalten, weil das (Ce, Pr)-Mischoxid die Katalysatoraktivität von Platin und Rhodium vermindert. In der oberen Katalysatorschicht 7 kann  $\gamma$ -Aluminiumoxid als ein Substrat enthalten sein, aber in einem solchen Fall sollte der Aluminiumoxidgehalt in der oberen Katalysatorschicht 7 derart sein, daß er geringer ist als der  $\gamma$ -Aluminiumoxidgehalt in der unteren Katalysatorschicht 6.

- 5 Zusätzlich sind in dem Abgasreinigungskatalysator 3 die Gehalte (Trägervolumen) an Platin, Palladium und Rhodium, den Katalysatorkomponenten, auf 1 g/L-Kat. bzw. 14 g/L-Kat. bzw. 2–5,7 g/L-Kat. eingestellt. In diesem Abgasreinigungskatalysator 3 ist der Gehalt an Verunreinigungen in der unteren Katalysatorschicht 6 und der oberen Katalysatorschicht 7 vorzugsweise geringer als 1 Gew.-%.

Im folgenden wird das Herstellungsverfahren für einen solchen Abgasreinigungskatalysator 3 beschrieben.  
10 Der Abgasreinigungskatalysator 3 wird durch die folgenden Schritte hergestellt.

#### (1) Hitzebehandlung von $\gamma$ -Aluminiumoxid

Reines  $\gamma$ -Aluminiumoxidpulver wird einer Hitzebehandlung in 900°C Luft für 50 Stunden unterworfen. Durch  
15 diese Behandlung wird die Hitzestabilität des  $\gamma$ -Aluminiumoxids verbessert.

#### (2) Tragen bzw. Stützen von Palladium

Nach physikalischem Mischen des hitzebehandelten  $\gamma$ -Aluminiumoxids und der Ceroxidpulver wird tropfen-  
20 weise eine wäßrige Lösung einer Palladiumverbindung (z. B. Dinitrodiamin-Palladium), der aktiven Spezies, zu diesem Gemisch zur Imprägnierung zugegeben. Anschließend wird das Gemisch getrocknet. Auf diese Weise wird ein Palladium-tragendes Pulver, in welchem Palladium, eine katalytische Komponente (aktive Spezies), von  $\gamma$ -Aluminiumoxid und Ceroxid getragen wird, erhalten.

#### 25 (3) Synthese des (Ce, Pr)-Mischoxids

Nach Mischen der wäßrigen Nitratlösung von Cer und der wäßrigen Nitratlösung von Praseodym wird Ammoniak zu diesem Gemisch zur Co-Ausfällung zugegeben. Anschließend wird dieser Niederschlag gewaschen, getrocknet und bei einer Temperatur von etwa 600°C gebrannt. Durch dieses Verfahren wird das (Ce,  
30 Pr)-Mischoxidpulver erhalten. Das molare Verhältnis von Cer zu Praseodym in diesem (Ce, Pr)-Mischoxid beträgt 9 : 1. Die Lösung ist nicht auf eine wäßrige Nitratlösung beschränkt.

#### (4) Herstellung einer Aufschlämmung zum Waschbeschichten für die untere Katalysatorschicht

35 Das Palladium-tragende Pulver wird mit dem (Ce, Pr)-Mischoxidpulver, Wasser und Bindemittel zur Herstellung einer Aufschlämmung für das Waschbeschichten gemischt. In dieser Aufschlämmung zum Waschbeschichten für die untere Katalysatorschicht wird das Gewichtsverhältnis von  $\gamma$ -Aluminiumoxid, Ceroxid und dem (Ce, Pr)-Mischoxid auf 20 : 19 : 1 eingestellt.

#### 40 (5) Waschbeschichten zur Bildung der unteren Katalysatorschicht

Der Cordierit-umfassende, wabenartige Trägers 4 wird in die Aufschlämmung zum Waschbeschichten der unteren Katalysatorschicht eingetaucht. Anschließend wird der Überschuss der Aufschlämmung beseitigt bzw. weggeblasen. Demgemäß wird der Träger 4 mit der Waschbeschichtungsaufschlämmung für die untere  
45 Katalysatorschicht beschichtet. Der derartig beschichtete Träger 4 wird bei einer Temperatur von etwa 150°C getrocknet und anschließend bei einer Temperatur von etwa 500°C für etwa 2 Stunden gebrannt. Dadurch wird die untere Katalysatorschicht auf dem Träger 4 gebildet (fixiert).

#### (6) Träger für Platin und Palladium

50 Eine wäßrige Lösung, die ein Nitrat von Platin und ein Nitrat von Rhodium als aktive Spezies enthält, wird tropfenweise zu reinem Ceroxidpulver für die Imprägnierung gegeben. Anschließend wird das Ceroxidpulver getrocknet und gebrannt. Dadurch wird ein Platin/Rhodium-tragendes Pulver, in welchem Platin und Rhodium, die katalytische Verbindungen (aktive Spezies), auf Ceroxid getragen werden, erhalten. Die Verbindung von  
55 Platin oder Rhodium ist nicht auf das Nitrat beschränkt.

#### (7) Herstellung einer Aufschlämmung zum Waschbeschichten für die obere Katalysatorschicht

Das Platin/Rhodium-tragende Pulver wird mit Wasser und Bindemittel zur Herstellung einer Aufschlämmung  
60 zum Waschbeschichten der oberen Katalysatorschicht gemischt.

#### (8) Waschbeschichten zur Bildung der oberen Katalysatorschicht

Die Oberfläche der unteren Katalysatorschicht 6, die auf dem Träger 4 gebildet ist, wird mit der Waschbeschichtungsaufschlämmung für die obere Katalysatorschicht beschichtet. Der derartig beschichtete Träger 4  
65 wird bei einer Temperatur von etwa 150°C getrocknet und anschließend bei einer Temperatur von etwa 500°C für etwa 2 Stunden gebrannt. Auf diese Weise wird ein Abgasreinigungskatalysator 3 fertiggestellt, in welchem die untere Katalysatorschicht 6 auf dem Träger 4 gebildet (fixiert) ist, und in welchem weiterhin auf der unteren

Katalysatorschicht 6 die obere Katalysatorschicht 7 gebildet (fixiert) ist.

Im folgenden werden die Meßergebnisse des Reinigungsverhaltens des derartig hergestellten, erfindungsgemäßen Abgasreinigungskatalysators beschrieben, wobei sie mit denen eines Abgasreinigungskatalysators verglichen werden, der durch ein nicht-erfindungsgemäßes Verfahren hergestellt wurde.

Die für diese Messungen verwendeten Abgasreinigungskatalysatoren sind die folgenden drei Typen (Proben A—C).

### (1) Probe A (Vergleichsbeispiel)

Probe A ist ein herkömmlicher Abgasreinigungskatalysator, wobei in der unteren Katalysatorschicht nur Ceroxid als ein Promotor verwendet wird und kein (Ce, Pr)-Mischoxid verwendet wird. Die anderen Ausgestaltungen entsprechen denen des erfindungsgemäßen Abgasreinigungskatalysators, der durch das vorgenannte Herstellungsverfahren hergestellt wird.

### (2) Probe B (erfindungsgemäße Ausführungsform)

Probe B ist der erfindungsgemäße Abgasreinigungskatalysator, der durch das vorgenannte Herstellungsverfahren hergestellt wird, wobei in der unteren Katalysatorschicht Ceroxid und das (Ce, Pr)-Mischoxid (molares Verhältnis von Ce zu Pr beträgt 9 : 1) als Promotoren verwendet werden, und das Gewichtsverhältnis von Ceroxid zum (Ce, Pr)-Mischoxid 19 : 1 beträgt. Weiterhin beträgt das Gewichtsverhältnis von  $\gamma$ -Aluminiumoxid, Ceroxid und dem (Ce, Pr)-Mischoxid in der unteren Katalysatorschicht 50 : 47,5 : 2,5. Es muß angemerkt werden, daß kein (Ce, Pr)-Mischoxid in der oberen Katalysatorschicht enthalten ist.

### (3) Probe C (Vergleichsbeispiel)

Probe C ist ein Abgasreinigungskatalysator, der speziell für Vergleichszwecke hergestellt wurde (nicht der herkömmliche Abgasreinigungskatalysator), wobei in der unteren Katalysatorschicht Ceroxid und das (Ce, Pr)-Mischoxid (molares Verhältnis von Ce zu Pr beträgt 9 : 1) als Promotoren verwendet werden und das Gewichtsverhältnis von Ceroxid zum (Ce, Pr)-Mischoxid 9 : 1 beträgt. Weiterhin beträgt das Gewichtsverhältnis von  $\gamma$ -Aluminiumoxid, Ceroxid und dem (Ce, Pr)-Mischoxid in der unteren Katalysatorschicht 50 : 45 : 5. Ferner ist zusätzlich 10 Gew.-% des (Ce, Pr)-Mischoxids (molares Verhältnis von Ce zu Pr ist 9 : 1) in der oberen Katalysatorschicht enthalten.

Fig. 16 zeigt die Ergebnisse des Bewertungstests ("rig evaluation tests") bezüglich der Proben A—C, welche die T50-Temperatur bezüglich NO<sub>x</sub> und HC für die Proben A—C anzeigen, wenn das Abgas gleich einem Luft-Brennstoffverhältnis A/F = 14,7  $\pm$  0,9 ist. Die hier aufgeführte T50-Temperatur ist die Abgas-Einlaßtemperatur [°C], wenn das Reinigungsverhältnis von Luftschadstoffen (z. B. HC, CO oder NO<sub>x</sub>) 50% wird. Die T50-Temperatur ist daher ein Index zur Bestimmung des Abgasreinigungsverhaltens bei Niedertemperatur oder der Niedertemperaturaktivität des Abgasreinigungskatalysators, wodurch angezeigt wird, daß je geringer die T50-Temperatur, desto höher das Abgasreinigungsverhalten bei Niedertemperatur oder die Niedertemperaturaktivität ist. Die Proben A—C wurden einer Hitzebehandlung in 1000°C Atmosphäre für 24 Stunden unterworfen, um die Hochtemperatur-Hitzebeständigkeit zu bestätigen.

Die Bedingungen zum Einstellen des Luft-Brennstoff-Verhältnisses (Testbedingungen) in diesem Bewertungstest oder die später diskutierten Bewertungstests werden im allgemeinen wie folgt durchgeführt. Wenn das Luft-Brennstoff-Verhältnis A/F zum Beispiel auf 14,7  $\pm$  0,2 eingestellt wird, wobei das Hauptstromgas (Synthesegas) einer bestimmten Zusammensetzung, die equivalent zu A/F = 14,7 ist, konstant fließen kann, wird das Beschickungsgas einer bestimmten Zusammensetzung in Form eines 1 Hz-Pulses geladen und das Luft-Brennstoff-Verhältnis wird bei einer Amplitude von  $\pm$  0,2 stark in Schwingung versetzt. In diesem Fall ist die Zusammensetzung des zu A/F = 14,7 equivalenten Hauptstromgases wie folgt eingestellt:

CO<sub>2</sub>: 13,9%, O<sub>2</sub>: 0,6%  
CO: 0,6%; H<sub>2</sub>: 0,2%  
HC: 0,056%; NO: 0,1%  
N<sub>2</sub>: Rest.

CO und H<sub>2</sub> werden zur Erzeugung der Oszillation mit einer A/F =  $\pm$  0,2 Amplitude für das Beschickungsgas verwendet, wenn das Luft-Brennstoff-Verhältnis zur reichen Seite abweicht (A/F = 14,5), und Sauerstoff wird verwendet, wenn es zur mageren Seite (A/F = 14,9) abweicht. Wenn das Luft-Brennstoff-Verhältnis A/F auf A/F = 14,7  $\pm$  0,9 eingestellt wird, wechselt das Beschickungsgasvolumen derart, daß die  $\pm$  0,9 Amplitude erreicht wird. Wenn das Luft-Brennstoff-Verhältnis A/F zum Beispiel auf 14,8  $\pm$  0,2 eingestellt wird, wobei das Hauptstromgas (Synthesegas) einer bestimmten Zusammensetzung, die zu A/F = 14,8 equivalent ist, konstant fließen kann, wird das Beschickungsgas einer bestimmten Zusammensetzung in der Form eines 1 Hz-Pulses geladen, und das Luft-Brennstoff-Verhältnis wird bei einer Amplitude von  $\pm$  0,2 stark in Schwingung versetzt. In diesem Fall ist die Zusammensetzung des zu A/F = 14,8 equivalenten Hauptstromgases wie folgt eingestellt:

CO<sub>2</sub>: 13,9%, O<sub>2</sub>: 0,8%  
CO: 0,5%, H<sub>2</sub>: 0,16%  
HC: 0,056%, NO: 0,1%  
N<sub>2</sub>: Rest.

Das Beschickungsgas zur Erzeugung der Oszillation mit  $A/F = + 0,2$  Amplitude ist das gleiche wie in dem Fall, wenn das Luft-Brennstoff-Verhältnis  $A/F$  auf  $14,7 \pm 0,2$  eingestellt wird. Wenn das Luft-Brennstoff-Verhältnis  $A/F$  auf  $A/F = 14,8 \pm 0,9$  eingestellt wird, ändert sich das Beschickungsgasvolumen derart, daß die  $\pm 0,9$  Amplitude erreicht wird.

Wie in Fig. 17 gezeigt, ist die T50-Temperatur bezüglich NOx und HC in der Probe B, dem erfindungsgemäßen Abgasreinigungskatalysator, deutlich vermindert im Vergleich zu der Probe A, dem herkömmlichen Abgasreinigungskatalysator oder der Probe C, dem nicht-erfindungsgemäßen zu Vergleichszwecken hergestellten Abgasreinigungskatalysator. Der erfindungsgemäße Abgasreinigungskatalysator liefert demnach ein ausgezeichnetes Abgasreinigungsverhalten bei Niedertemperatur oder eine ausgezeichnete Niedertemperaturaktivität nach Hitzebehandeln bei Hochtemperatur.

Fig. 18 zeigt die Ergebnisse eines weiteren Bewertungstests, der mit den vorgenannten Proben A bis C und den folgenden zwei Typen der Proben D, E ausgeführt wurde, wobei die T50-Temperatur bezüglich HC, CO und NOx für die Proben A—E angezeigt wird, wenn das Abgas gleich dem Fall ist, wenn das Luft-Brennstoff-Verhältnis  $A/F = 14,8 \pm 0,9$  beträgt. Jede der Proben A—E wurde einer Hitzebehandlung in einer  $1000^\circ\text{C}$  Atmosphäre für 24 Stunden unterworfen, um die Hochtemperatur-Hitzebeständigkeit zu bestätigen.

#### (1) Probe D (Vergleichsbeispiel)

Platin und Ceroxid sind in der oberen Katalysatorschicht (kein Rhodium ist enthalten) enthalten, und in der unteren Katalysatorschicht sind  $\gamma$ -Aluminiumoxid, Ceroxid und das (Ce, Pr)-Mischoxid enthalten. Das Gewichtsverhältnis von  $\gamma$ -Aluminiumoxid, Ceroxid und dem (Ce, Pr)-Mischoxid in der unteren Katalysatorschicht beträgt 20 : 19 : 1. Die Zusammensetzung der unteren Katalysatorschicht von Probe D ist daher die gleiche wie in dem Fall der Probe B.

#### (2) Probe E (Vergleichsbeispiel)

Platin, Rhodium und Aluminiumoxid sind in der oberen Katalysatorschicht enthalten (kein Ceroxid ist enthalten), und in der unteren Katalysatorschicht sind  $\gamma$ -Aluminiumoxid, Ceroxid, Palladium und das (Ce, Pr)-Mischoxid enthalten. Das Gewichtsverhältnis von  $\gamma$ -Aluminiumoxid zu Ceroxid zum (Ce, Pr)-Mischoxid beträgt 20 : 19 : 1. Die Zusammensetzung der unteren Katalysatorschicht von Probe E ist daher die gleiche wie die der Probe B und der Probe D.

Wie in Fig. 18 gezeigt, ist die T50-Temperatur bezüglich HC, CO und NOx in Probe B, dem erfindungsgemäßen Abgasreinigungskatalysator, deutlich vermindert im Vergleich zur Probe A oder Probe C, den nicht-erfindungsgemäßen Abgasreinigungskatalysatoren. Der erfindungsgemäße Abgasreinigungskatalysator liefert daher ein ausgezeichnetes Abgasreinigungsverhalten bei Niedertemperatur oder eine ausgezeichnete Niedertemperaturaktivität nach Hitzebehandlung bei hoher Temperatur. In Probe D, in welcher kein Rhodium in der oberen Katalysatorschicht enthalten ist, ist die T50-Temperatur bezüglich HC und CO gering, jedoch ist die T50-Temperatur bezüglich NOx sehr hoch, was darauf schließen läßt, daß Rhodium für die NOx-Reinigung wesentlich ist. Probe E, in welcher kein Ceroxid in der oberen Katalysatorschicht enthalten ist, da Ceroxid in der oberen Katalysatorschicht durch Aluminiumoxid ersetzt wurde, zeigt eine schwache Niedertemperaturaktivität bezüglich NOx.

Fig. 19 zeigt die Ergebnisse eines weiteren Bewertungstests, der an den Proben A—E ausgeführt wurde, wobei das C400-Reinigungsverhältnis und C500-Reinigungsverhältnis bezüglich NOx für die Proben A—E angezeigt werden, wenn das Abgas gleich dem Fall ist, wenn das Luft-Brennstoff-Verhältnis  $A/F = 14,7 \pm 0,9$  beträgt. In diesem Fall entspricht das C400-Reinigungsverhältnis dem Reinigungsverhältnis [%] der Luftschadstoffe (z. B. HC, CO oder NOx), wenn die Einlaßtemperatur des Abgases  $400^\circ\text{C}$  beträgt, und das C500-Reinigungsverhältnis das Reinigungsverhältnis ist, wenn die Einlaßtemperatur  $500^\circ\text{C}$  beträgt. Das C400-Reinigungsverhältnis ist daher ein Index zur Bewertung des Abgasreinigungsverhaltens bei Hochtemperatur von etwa  $400^\circ\text{C}$ , während das C500-Reinigungsverhältnis ein Index zur Bewertung des Abgasreinigungsverhaltens bei Hochtemperatur von etwa  $500^\circ\text{C}$  ist. Jede Probe A—E wurde einer Hitzebehandlung in einer  $1000^\circ\text{C}$  Atmosphäre für 24 Stunden hitzebehandelt, um die Hochtemperatur-Hitzebeständigkeit zu bestätigen.

Wie in Fig. 19 gezeigt, steigt das C400-Reinigungsverhältnis bezüglich NOx in Probe B, dem erfindungsgemäßen Abgasreinigungskatalysator, deutlich an im Vergleich zur Probe A oder Probe C, den nicht-erfindungsgemäßen Abgasreinigungskatalysatoren, und das C500-Reinigungsverhältnis ist nahezu gleich. Das C400-Reinigungsverhältnis in Probe B ist im Vergleich zu den Proben D—E nahezu gleich, und das C500-Reinigungsverhältnis ist ausreichend (Probe D) oder gleich (Probe E). Der erfindungsgemäße Abgasreinigungskatalysator liefert daher ein ausgezeichnetes NOx-Reinigungsverhalten.

Fig. 20 zeigt die Ergebnisse eines weiteren, an den Proben A—E durchgeführten Ausstattungsbewertungstests, welche das C400-Reinigungsverhältnis und C500-Reinigungsverhältnis bezüglich CO für die Proben A—E anzeigen, wenn das Abgas dem Fall entspricht, wenn das Luft-Brennstoff-Verhältnis  $A/F = 14,8 \pm 0,9$  beträgt. Jede Probe A—E wurde einer Hitzebehandlung in einer  $1000^\circ\text{C}$  Atmosphäre für 24 Stunden unterworfen, um die Hochtemperatur-Hitzebeständigkeit zu bestätigen.

Wie in Fig. 20 gezeigt, steigt sowohl das C400- als auch das C500-Reinigungsverhältnis bezüglich CO in Probe B, dem erfindungsgemäßen Abgasreinigungskatalysator, deutlich an im Vergleich zur Probe A oder Probe C, den nicht-erfindungsgemäßen Abgasreinigungskatalysatoren. Das C500-Reinigungsverhältnis in Probe B ist im Vergleich zu den Proben D—E nahezu gleich, und das C400-Reinigungsverhältnis ist zufriedenstellend (Probe E) oder gleich (Probe D). Der erfindungsgemäße Abgasreinigungskatalysator liefert daher ein ausgezeichnetes CO-Reinigungsverhalten.

Demnach liefert Probe B, der erfindungsgemäße Abgasreinigungskatalysator, ein Reinigungsverhalten (HC, CO, NOx) gleichzeitig bei Nieder- und Hochtemperatur nach Hochtemperatur-Beständigkeitsbehandlung. Um die Niedertemperatur-Reinigung von NOx zu gewährleisten, sollte Rhodium in der oberen Katalysatorschicht enthalten sein. In dem erfindungsgemäßen Abgasreinigungskatalysator beträgt der Gehalt an Verunreinigungen vorzugsweise weniger als 1 Gew.-%. In diesem Fall ist das Abgasreinigungsverhalten des Abgasreinigungskatalysators noch weiter verbessert.

Fig. 21 zeigt die Ergebnisse noch eines weiteren Bewertungstests bezüglich der Proben A—C, und zeigt das Reinigungsverhalten bei 460° C bezüglich NOx für die Proben A—C, wenn die Luft-Brennstoff-Verhältnis-Amplitude des Abgases auf  $\pm 0,2$  fixiert bzw. eingestellt ist und das Luft-Brennstoff-Verhältnis A/F in verschiedenen Formen variiert. Die Raumgeschwindigkeit des Abgases ist auf 100 000 h<sup>-1</sup> eingestellt.

Wie in Fig. 21 gezeigt, ist das NOx-Reinigungsverhältnis bei 460° C bezüglich der Probe B, dem erfindungsgemäßen Abgasreinigungskatalysator, gleich oder höher im Vergleich zur Probe A oder Probe C, den nicht-erfindungsgemäßen Abgasreinigungskatalysatoren. Insbesondere steigt das NOx-Reinigungsverhalten der Probe B in dem schwach mageren Bereich, in welchem das Luftüberschußverhältnis  $\lambda$  1 überschreitet (A/F überschreitet 14,7), deutlich an im Vergleich zur Probe A oder Probe C. Demzufolge ist es ersichtlich, daß der erfindungsgemäße Abgasreinigungskatalysator ein ausgezeichnetes NOx-Reinigungsverhalten liefert, insbesondere ein ausgezeichnetes NOx-Reinigungsverhalten in dem schwach mageren Bereich von A/F = etwa 15.

Tabelle 1

## Abgasreinigungsverhalten

	HC	NOx
Probe B (Ausführungsform)	96,2%	95,9%
Probe A (Vergleichsbeispiel)	95,8%	93,8%
Probe C (Vergleichsbeispiel)	95,8%	—

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse von den in aktuellen Fahrzeugen enthaltenen Proben A—C und deren Testwerte bezüglich des Abgasreinigungsverhaltens, und weiterhin die aktuellen Reinigungsverhältnisse von HC und NOx von jedem Fahrzeug mit dem darin enthaltenen Abgasreinigungskatalysator. Verschiedene Testbedingungen in diesen Fahrzeugtests werden im allgemeinen wie folgt aufgezeigt.

## Testbedingungen:

- (1) Motortyp: 1,5 L, in-line 4-Zylindermotor
- (2) Katalysatorposition: Krümmer, direkt stromabwärts liegend von dem Motor (direkt verbundene Position)
- (3) Katalysator-Hitzebehandlungsbedingungen: 1000° C; 24 h (in Luft)
- (4) Katalysatorkapazität: 1,25 L
- (5) Bewertungsmodus: US FTP Modus.

Wie in Tabelle 1 gezeigt, ist das HC-Reinigungsverhältnis bezüglich der in dem Fahrzeug enthaltenen Probe B, dem erfindungsgemäßen Abgasreinigungskatalysator, deutlich verbessert im Vergleich zu der in den Fahrzeugen enthaltenen Probe A oder Probe C. Das NOx-Reinigungsverhältnis ist in der im Fahrzeug enthaltenen Probe B im Vergleich zu der im Fahrzeug enthaltenen Probe A, dem herkömmlichen Abgasreinigungskatalysator, verbessert. Der erfindungsgemäße Abgasreinigungskatalysator liefert demnach tatsächlich ein ausgezeichnetes HC- und NOx-Reinigungsverhalten im Vergleich zu dem herkömmlichen Abgasreinigungsreinigungskatalysator.

In dem erfindungsgemäßen Abgasreinigungskatalysator mit einer Basis- bzw. Grundkonstruktion, in welcher Platin, Rhodium und Ceroxid in der oberen Katalysatorschicht enthalten sind (Platin und Rhodium, die katalytischen Komponenten, werden von Ceroxid getragen), während in der unteren Katalysatorschicht Palladium, Aluminiumoxid (nach Hitzebehandlung), Ceroxid und das (Ce, Pr)-Mischoxid enthalten sind, ist die Stabilität (Hitzebeständigkeit) im Vergleich zu dem herkömmlichen Abgasreinigungskatalysator dieses Typs verbessert, und eine Katalysatorverschlechterung (thermische Verschlechterung) tritt nur schwer auf. Wenn andere Katalysatorverschlechterungen wie Verschlechterung infolge von Vergiftung oder Strukturverschlechterung außer der vorgenannten thermischen Verschlechterung in dem Abgasreinigungskatalysator auftreten, ergibt sich das Problem, daß sich die Katalysatorschicht möglicherweise von dem Träger abschält.

Erfindungsgemäß wurde jedoch festgestellt, daß ein Einführen einer geeigneten Menge an Aluminiumoxid ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nach Hitzebehandlung in die obere Katalysatorschicht des Abgasreinigungskatalysators eine Katalysatorverschlechterung effektiver verhindern kann und die Stabilität (Abschälbeständigkeit) des Abgasreinigungskatalysators noch weiter verbessert.

Fig. 22 zeigt die Ergebnisse, welche durch Ausführen von Ultraschall-Abschältests an den Abgasreinigungskatalysatoren erhalten wurden, bezüglich der oberen Katalysatorschicht, in welcher Aluminiumoxid eingeführt ist

oder nicht. Verschiedene Testbedingungen sind in Fig. 22 aufgeführt. Die Kurve  $G_1$  in Fig. 22 zeigt die Beziehung zwischen dem Abschälverhältnis und dem Aluminiumoxid (nach Hitzebehandlung)-Gehalt (Gew.-%) in der oberen Katalysatorschicht, während die Kurve  $G_2$  das Abschälverhältnis des herkömmlichen Abgasreinigungskatalysators dieses Typs zeigt.

Wie aus Fig. 22 deutlich entnommen werden kann, ist das Abschälverhältnis vergleichsweise gering, wenn der Aluminiumgehalt der oberen Katalysatorschicht zwischen 25 und 50 Gew.-% liegt. Daher kann ein Einstellen des Aluminiumgehaltes der oberen Katalysatorschicht auf 25–50 Gew.-% in dem Abgasreinigungskatalysator die Stabilität (Hitzebeständigkeit) wirkungsvoll verbessern. Als eine spezifische Technik zur Einführung von Aluminiumoxid in die obere Katalysatorschicht kann eine "Batch-Träger-Technik" verwendet werden, worin Aluminiumoxid (nach Hitzebehandlung) einfach zugefügt wird, während Platin und Rhodium von Ceroxid getragen werden, oder eine "Trenn-Träger-Technik", in welcher Rhodium von Aluminiumoxid (nach Hitzebehandlung) getragen wird, während Platin von Ceroxid getragen wird.

Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse, die durch Messen des Abgasreinigungsverhaltens des Abgasreinigungskatalysator erhalten wurden, bezüglich der oberen Katalysatorschicht, in welche Aluminiumoxid eingeführt ist oder nicht. Verschiedene Bewertungsbedingungen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

## Abgasreinigungsverhalten

Katalysatorspezifizierung	FTP-on-board Bewertungsergebnisse - Reinigungsverhältnis [%]/Abgasrate [g/Meile]		
	HC	CO	NOx
(Aluminiumoxidgehalt)			
0 Gew.-%	96,9 / 0,044	89,5 / 0,741	98,8 / 0,034
25 Gew.-%	96,2 / 0,055	85,5 / 0,986	99,3 / 0,015
50 Gew.-%	96,9 / 0,048	87,3 / 0,874	99,2 / 0,020

Bewertungsmodus: FTP

Bewertetes Fahrzeug: 1,5 L, 4-Zylindermotor

Katalysatorposition: direkt stromabwärts liegend von der Krümmerverbindung (direkter Katalysator)

Edelmetallspezifizierungen: Pt/Pd/Rh = 1/14/2, 5,7 g/L

Trägerbedingung: 1,25 L

Wie aus Tabelle 2 deutlich entnommen werden kann, ist das Abgasreinigungsverhalten des Abgasreinigungskatalysators, in dessen obere Katalysatorschicht Aluminiumoxid eingeführt ist, nahezu gleich zu dem des Abgaskatalysators, in welchem kein Aluminiumoxid eingeführt ist.

Erfindungsgemäß wurde festgestellt, daß, wenn in dem erfindungsgemäßen Abgasreinigungskatalysator ein Ceroxidanteil durch pulverisiertes Ceroxid (im folgenden "feines Ceroxid" genannt), also einem Ceroxidpulveranteil, in der oberen bzw. der unteren Katalysatorschicht ersetzt wird, das ursprüngliche Verhalten und die Stabilität (Hitzebeständigkeit) des Abgasreinigungskatalysators weiter verbessert werden kann.

Fig. 23 zeigt die Ergebnisse, die durch Messen der Eigenschaftsveränderungen des Abgasreinigungsverhaltens hinsichtlich des Pulververhältnisses von Ceroxid im Abgasreinigungskatalysator erhalten wurden.

Verschiedene Bewertungsbedingungen sind in Fig. 23 aufgeführt. In Fig. 23 ist das Abgasreinigungsverhalten durch die Atmosphärenschadstoff-Ausstoßrate pro 1 Meile bei fahrendem Fahrzeug ausgedrückt. Aus Fig. 23 läßt sich entnehmen, daß eine Einstellung des Pulververhältnisses von Ceroxid auf 40% oder weniger geeignet ist.

## Patentansprüche

1. Palladium-tragender Abgasreinigungskatalysator, der Ceroxid und ein Mischoxid von Cer und Praseodym umfaßt.
2. Abgasreinigungskatalysator nach Anspruch 1, welcher zur Zersetzung von HC, CO und NOx im Abgas, das durch Verbrennen eines Luft-Brennstoff-Gemisches von einem im wesentlichen theoretischen Luft-Brennstoff-Verhältnis gebildet wird, in  $H_2O$ ,  $CO_2$  und  $N_2$  verwendet wird, wobei der Katalysator eine katalytische Schicht, welche Ceroxid, das von Ceroxid getragene Palladium und das Mischoxid von Cer und Praseodym einschließt, und einen die katalytische Schicht stützenden Träger umfaßt.
3. Abgasreinigungskatalysator nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Gewichtsverhältnis von Ceroxid zu dem Mischoxid gleich oder kleiner als 9/1 ist.
4. Abgasreinigungskatalysator nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Gewichtsverhältnis von Ceroxid zu dem



Mischoxid gleich oder größer als 7/3 ist.

5. Abgasreinigungskatalysator nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Gewichtsverhältnis von Ceroxid zum Mischoxid zwischen 9/1 und 7/3 liegt.

6. Abgasreinigungskatalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Verhältnis von Praseodym zum Cer im Mischoxid zwischen 3—50 Mol-% liegt.

7. Abgasreinigungskatalysator nach Anspruch 6, wobei das Verhältnis von Praseodym zum Cer im Mischoxid zwischen 3—20 Mol-% liegt.

8. Abgasreinigungskatalysator nach Anspruch 6, wobei das Verhältnis von Praseodym zum Cer im Mischoxid zwischen 5—20 Mol-% liegt.

9. Abgasreinigungskatalysator nach Anspruch 6, wobei das Verhältnis von Praseodym zum Cer im Mischoxid zwischen 5—7 Mol-% liegt.

10. Abgasreinigungskatalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Mischoxid mit dem Palladium-tragenden Ceroxid gemischt ist.

11. Abgasreinigungskatalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei ein Gemisch, welches Palladium, Ceroxid, ein Mischoxid von Cer und Praseodym und Aluminiumhydroxid umfaßt, auf einen Träger aufgebracht ist.

12. Abgasreinigungskatalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, der weiter neben Palladium ein Edelmetall als eine weitere katalytische Komponente umfaßt, wobei das Mischoxid derart angeordnet ist, daß ein enger Kontakt mit dem Edelmetall, neben Palladium, verhindert wird.

13. Abgasreinigungskatalysator nach Anspruch 12, wobei das Edelmetall neben Palladium Rhodium ist.

14. Abgasreinigungskatalysator nach Anspruch 12, wobei die weitere katalytische Komponente Platin und Rhodium umfaßt, und das Mischoxid derart angeordnet ist, daß ein enger Kontakt mit mindestens einem der beiden von Platin und Rhodium verhindert wird.

15. Abgasreinigungskatalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei eine Mehrzahl von katalytischen Schichten, welche jeweils eine katalytische Komponente enthalten, installiert ist, und das Mischoxid in einer ersten katalytischen Schicht enthalten ist, während mindestens eines von Platin und Rhodium in einer zweiten katalytischen Schicht enthalten ist.

16. Abgasreinigungskatalysator nach Anspruch 15, wobei die erste katalytische Schicht Palladium als eine katalytische Komponente enthält.

17. Abgasreinigungskatalysator nach Anspruch 15 oder 16, wobei die erste und zweite katalytischen Schicht jeweils Aluminiumoxid als ein Basismaterial enthalten, und der Aluminiumoxidgehalt der zweiten katalytischen Schicht geringer ist als der Aluminiumoxidgehalt der ersten katalytischen Schicht.

18. Abgasreinigungskatalysator nach einem der Ansprüche 15 bis 17, wobei die erste und zweite katalytischen Schicht jeweils Aluminiumoxid als ein Basismaterial enthalten, und der Aluminiumoxidgehalt der zweiten katalytischen Schicht zwischen 25—50 Gew.-% liegt.

19. Abgasreinigungskatalysator nach einem der Ansprüche 15 bis 18, wobei die erste katalytische Schicht an einer unteren Schichtseite angeordnet ist, und die zweite katalytische Schicht an einer oberen Schichtseite angeordnet ist.

20. Abgasreinigungskatalysator nach einem der Ansprüche 15 bis 19, wobei die katalytische Komponente in jeder der katalytischen Schichten durch Aluminiumoxid getragen wird.

21. Abgasreinigungskatalysator nach einem der Ansprüche 15 bis 20, wobei die erste katalytische Schicht ein Gemisch aus Palladium, Ceroxid, dem Mischoxid von Cer und Praseodym und Aluminiumhydroxid umfaßt, während die zweite katalytische Schicht ein Gemisch aus Ceroxid, das mindestens eines von Platin und Rhodium trägt, und Aluminiumhydroxid umfaßt.

22. Abgasreinigungskatalysator nach einem der Ansprüche 15 bis 20, wobei die erste katalytische Schicht ein Gemisch aus Ceroxid, das Palladium trägt, und dem Mischoxid von Cer und Praseodym umfaßt, während die zweite katalytische Schicht Ceroxid, das mindestens eines von Platin und Rhodium trägt, enthält.

23. Abgasreinigungskatalysator nach Anspruch 1, umfassend eine erste katalytische Schicht, die ein aktives Metall als eine katalytische Komponente enthält, und eine zweite katalytische Schicht, die mindestens eines von Platin und Rhodium als eine katalytische Komponente enthält, umfaßt, wobei die erste katalytische Schicht ein Gemisch einer Cerverbindung und einer Praseodymverbindung enthält.

24. Verfahren zur Herstellung eines Abgasreinigungskatalysators, umfassend die Schritte:

Bereitstellen eines porösen Basismaterials als Träger für Palladium,

Herstellen einer Aufschlämmung, welche das Palladium-tragende Basismaterial, Ceroxid und ein Mischoxid von Cer und Praseodym als Feststoffanteile enthält, und

Brennen der Aufschlämmung zum Bilden des Abgasreinigungskatalysators.

25. Verfahren zur Herstellung eines Abgasreinigungskatalysators, umfassend die Schritte:

Mischen eines porösen Basismaterials mit Ceroxid zum Bilden eines Basismaterialgemisches,

Bereitstellen des Basismaterialgemisches als Träger für Palladium,

Herstellen einer Aufschlämmung, welche das Palladium-tragende Basismaterialgemisch und ein Mischoxid von Cer und Praseodym als Feststoffanteile enthält, und

Brennen der Aufschlämmung zum Bilden des Abgasreinigungskatalysators.

26. Verfahren nach Anspruch 24 oder 25, worin das Mischoxid von Cer und Praseodym durch Co-Fällung einer wäßrigen Nitratlösung von Cer und einer wäßrigen Nitratlösung von Praseodym gebildet wird.

27. Verfahren zur Herstellung eines Abgasreinigungskatalysators, umfassend die Schritte:

Bilden einer unteren katalytischen Schicht, die Palladium als eine katalytische Komponente und ein Mischoxid von Cer und Praseodym enthält, auf einer Trägeroberfläche,

Bilden einer oberen katalytischen Schicht, die mindestens eines von Platin und Rhodium als eine katalyti-

sche Komponente und Ceroxid enthält, auf einer Oberfläche der unteren katalytischen Schicht, und Brennen des Trägers mit der unteren und oberen katalytischen Schicht zum Bilden des Abgasreinigungskatalysators.

5 28. Verfahren nach Anspruch 27, worin die obere katalytische Schicht in dem Schritt des Bildens der oberen katalytischen Schicht durch Beschichten der Oberfläche der unteren katalytischen Schicht mit einer Aufschlämmung, welche Ceroxid, das mindestens eines von Platin und Rhodium trägt, als Feststoffkomponente enthält, gebildet wird.

29. Verfahren zur Herstellung eines Abgasreinigungskatalysators, umfassend die Schritte:  
Bereitstellen eines Mischoxids von Cer und Praseodym als Träger für die Lösung einer Palladiumverbin-

10 dung,  
Beschichten eines Trägers mit dem die Palladiumverbindung-tragenden Mischoxid derart, daß eine erste Schicht auf dem Träger gebildet wird;

Bereitstellen mindestens eines von Ceroxid und Aluminiumoxid als Träger für die Lösung einer Platinverbindung oder die Lösung einer Rhodiumverbindung,

15 Beschichten der ersten Schicht mit Ceroxid und/oder Aluminiumoxid, welches bzw. welche die Platinverbindung oder Rhodiumverbindung trägt bzw. tragen, derart, daß eine zweite Schicht gebildet wird, und Brennen des Trägers mit der ersten und zweiten Schicht zum Bilden des Abgasreinigungskatalysator.

30. Verfahren nach Anspruch 29, worin in dem Schritt des Beschichtens der ersten Schicht die zweite Schicht durch Beschichten einer Oberfläche der ersten Schicht mit einer Aufschlämmung, die Ceroxid, welches mindestens eines von Platin und Rhodium trägt, als eine Feststoffkomponente enthält, gebildet wird.

20 31. Verfahren nach Anspruch 29, worin das Mischoxid von Cer und Praseodym durch Mischen einer Lösung einer Cerverbindung mit einer Lösung einer Praseodymverbindung und anschließender Co-Fällung der Cerverbindung und der Praseodymverbindung gebildet wird.

25 Hierzu 22 Seite(n) Zeichnungen

30

35

40

45

50

55

60

65

Fig.1

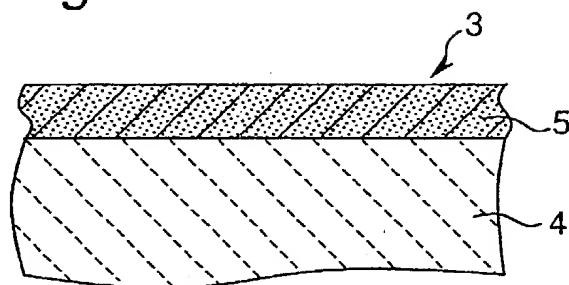


Fig.2

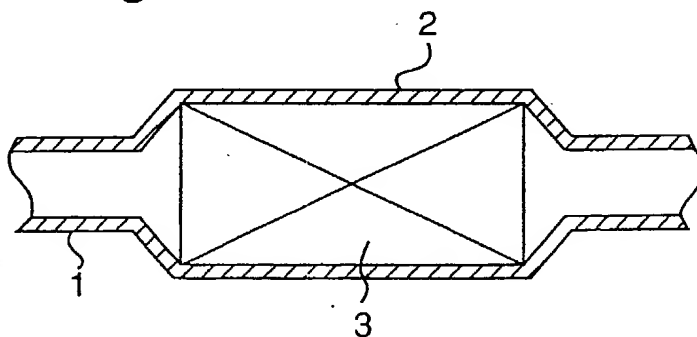


Fig.3

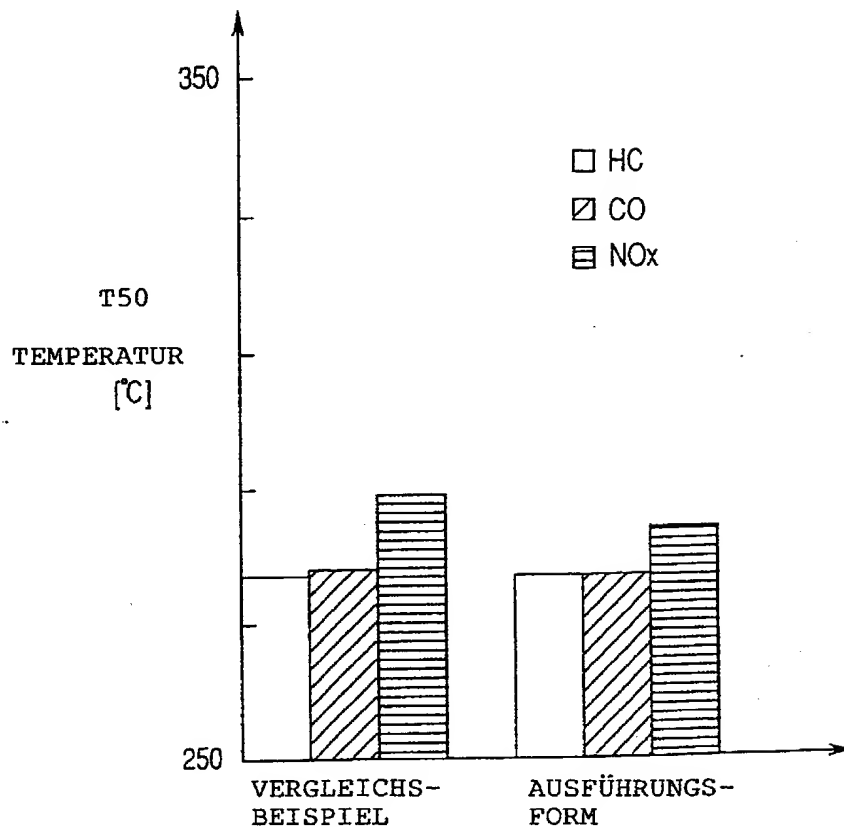
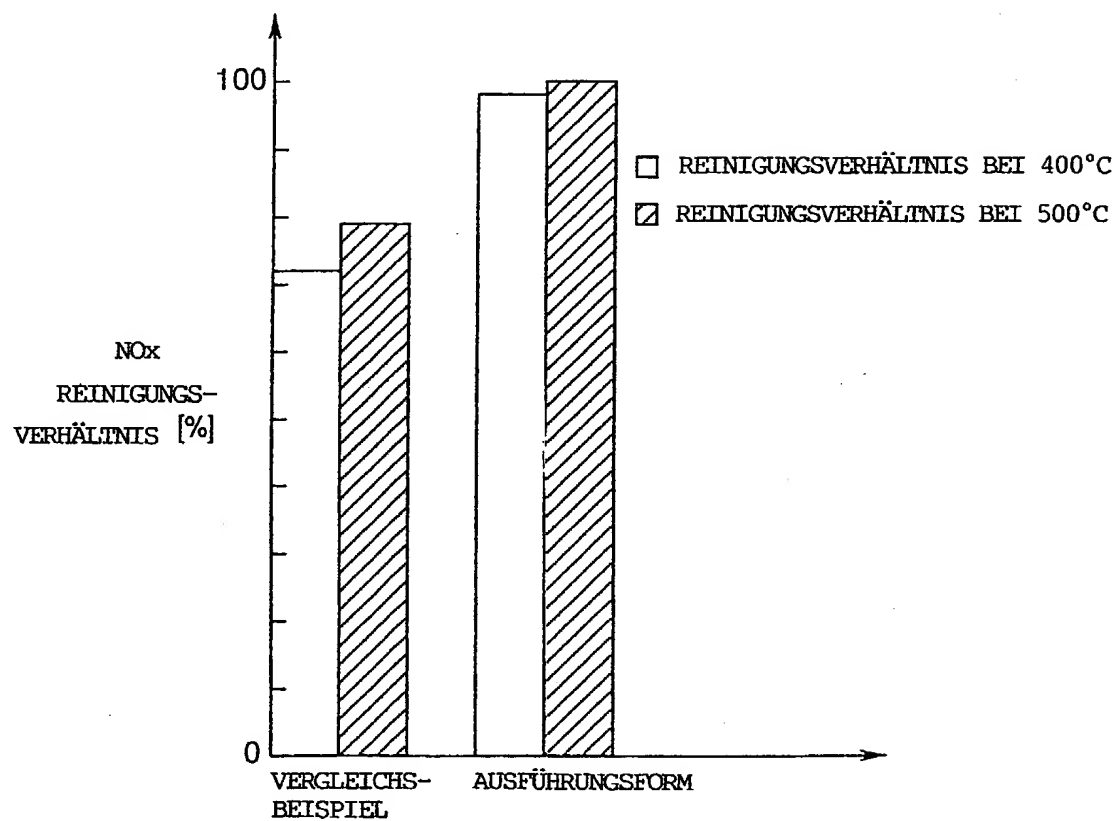
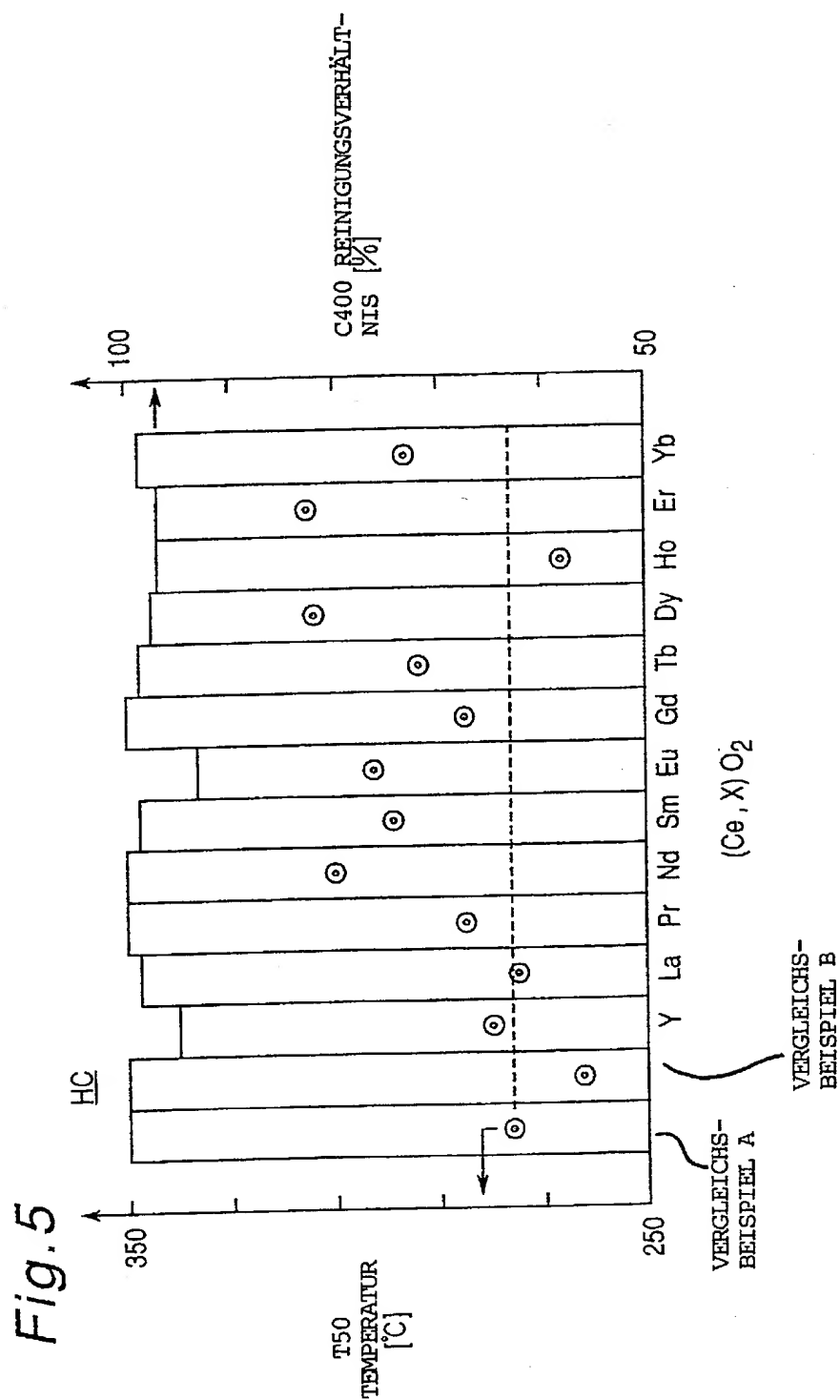
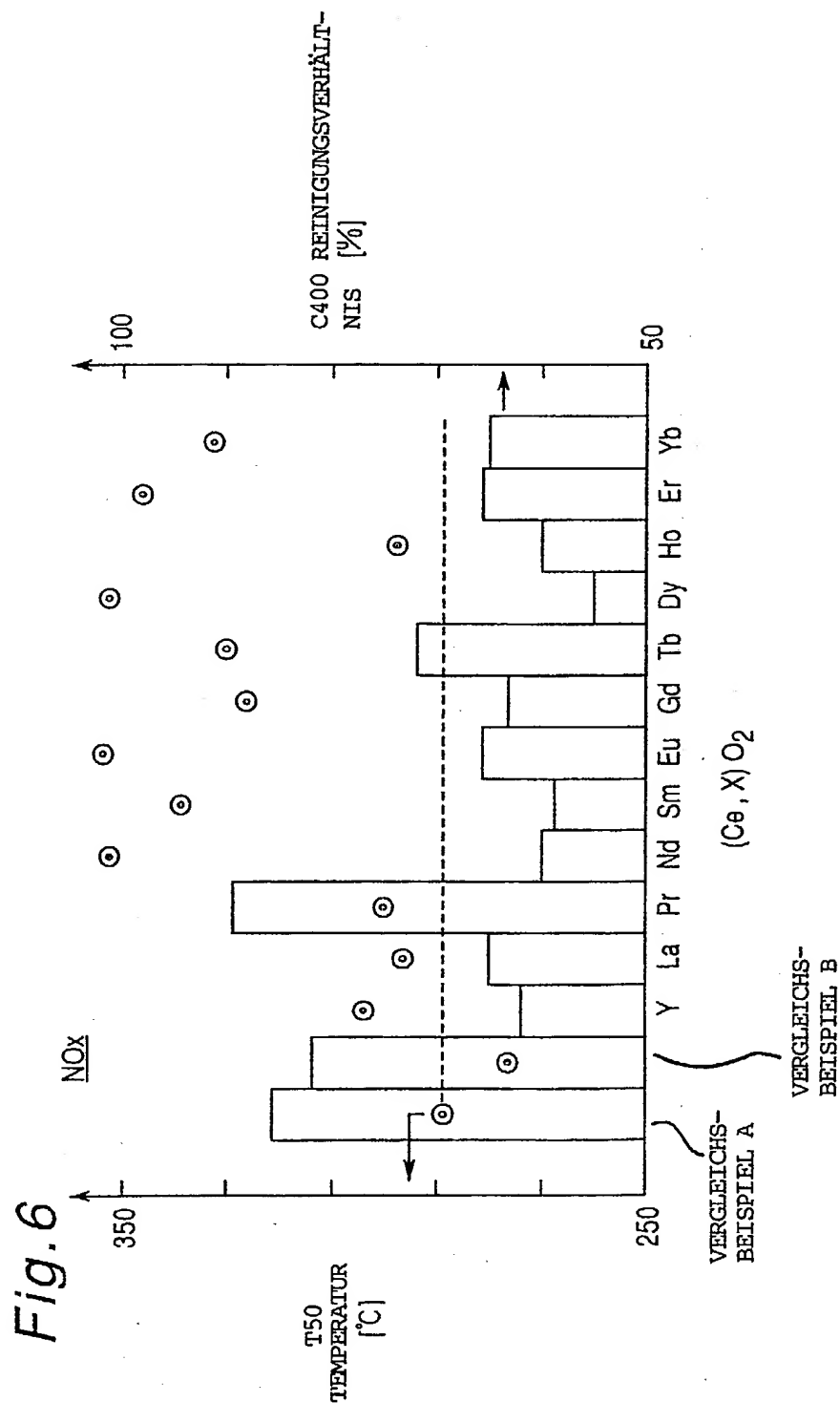


Fig.4









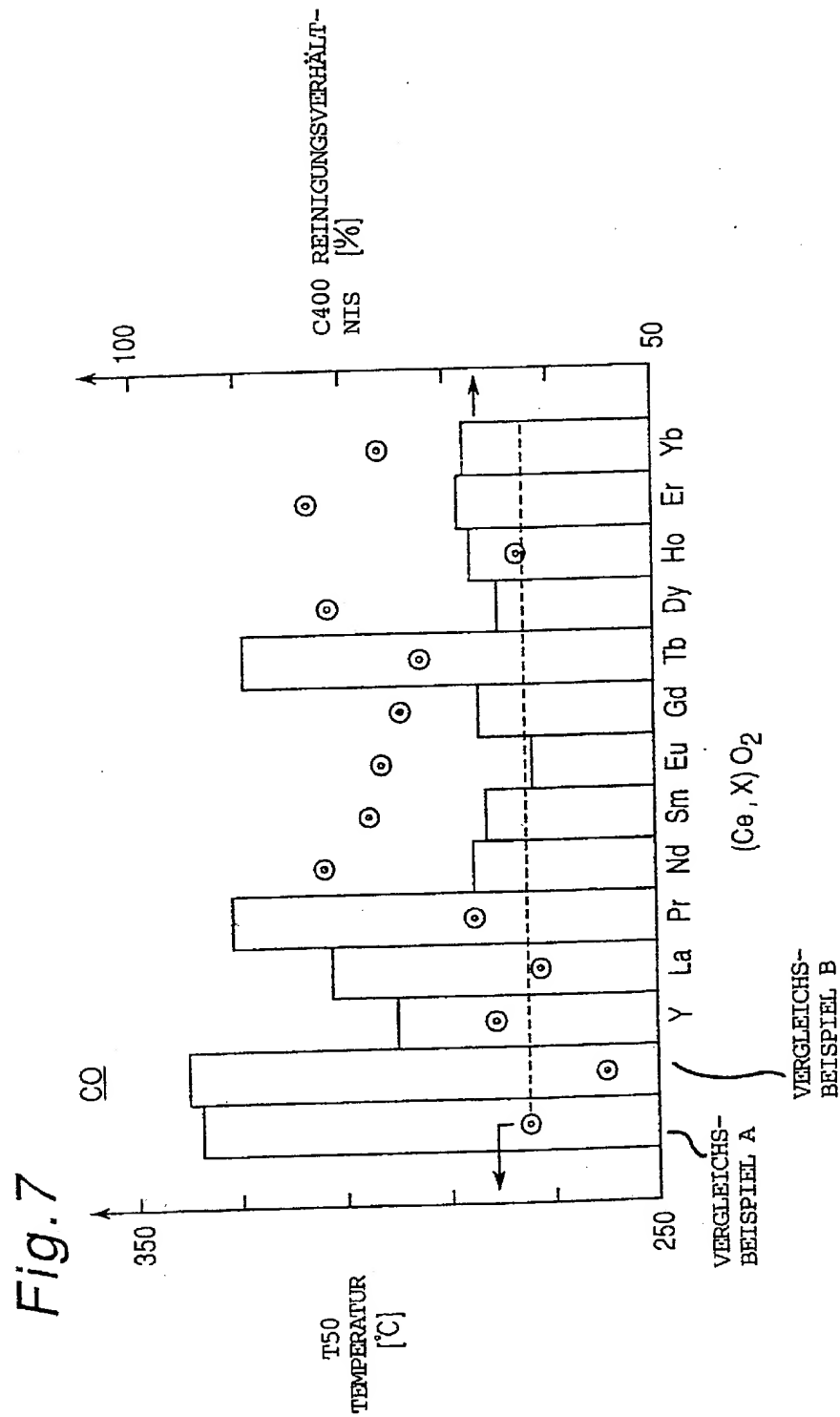


Fig. 8

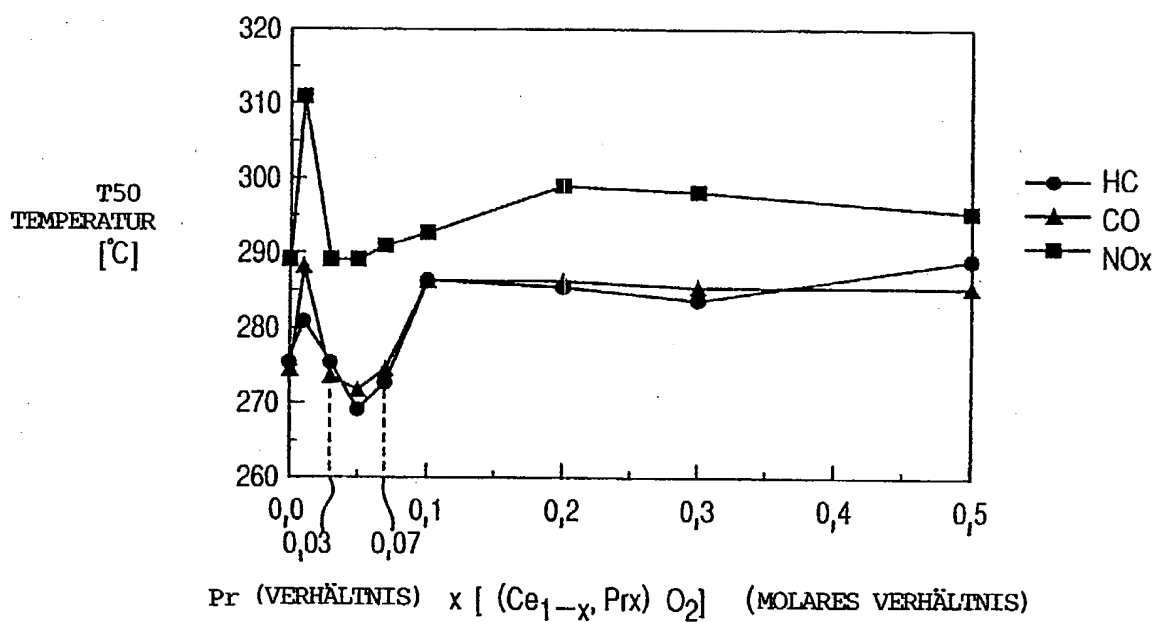


Fig. 9

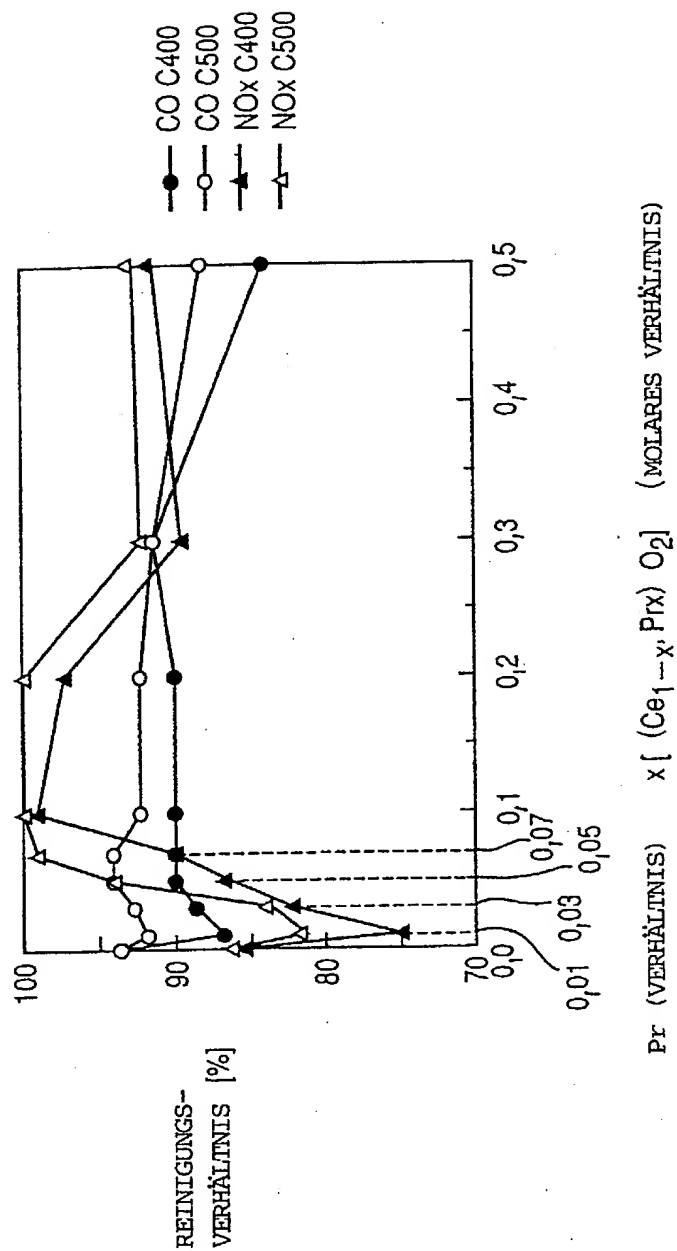


Fig.10

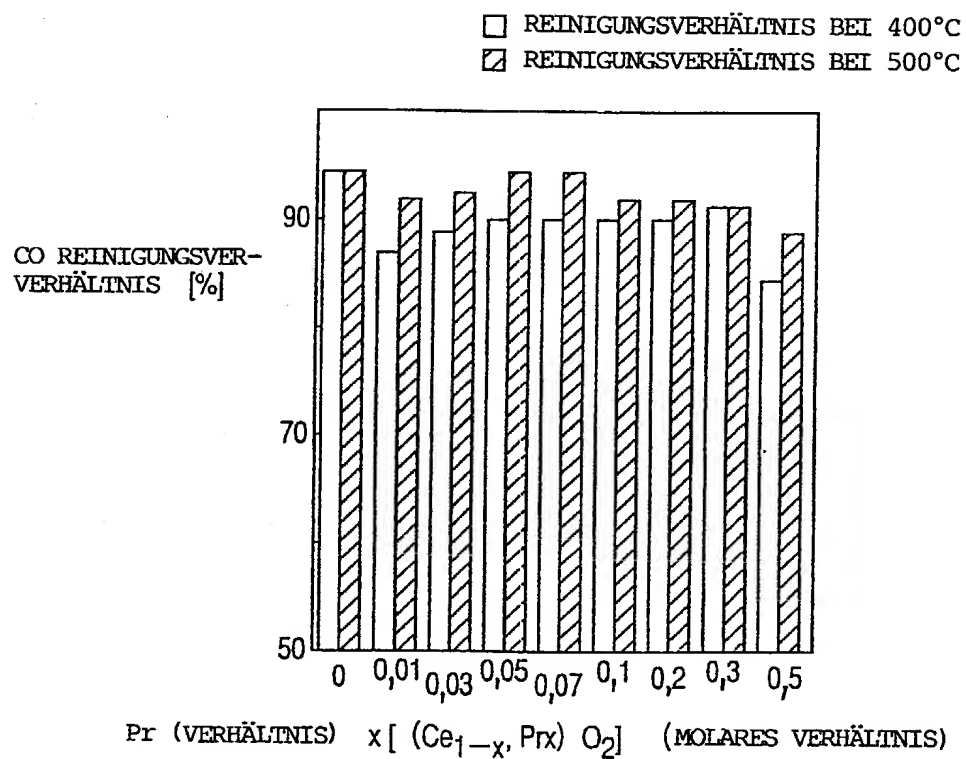


Fig. 11

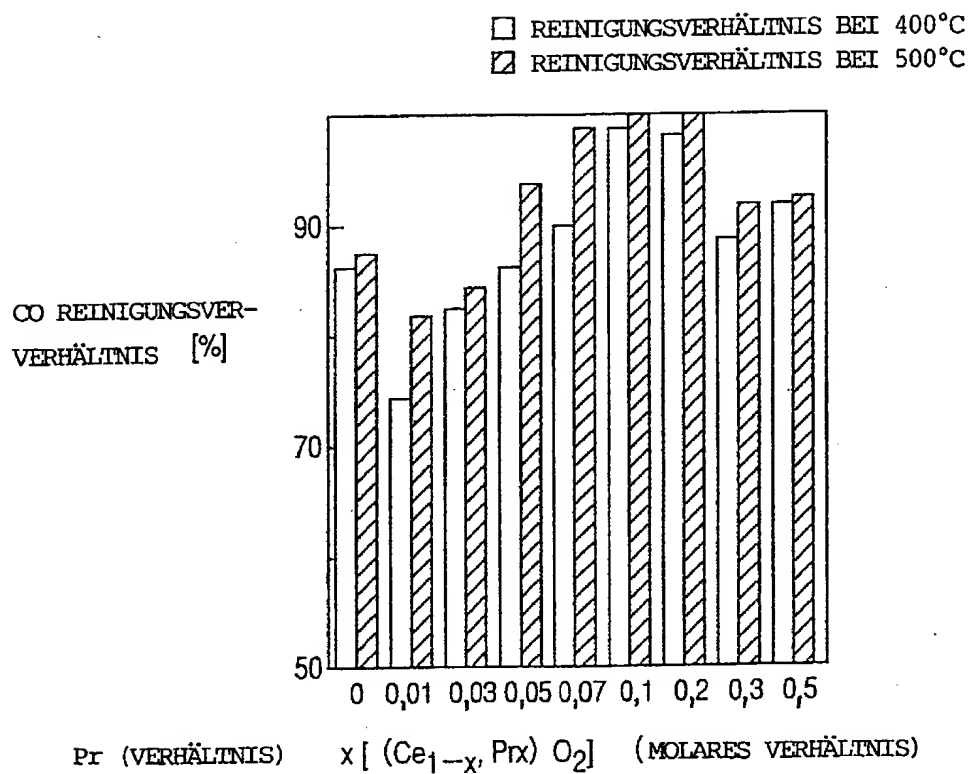




Fig. 12

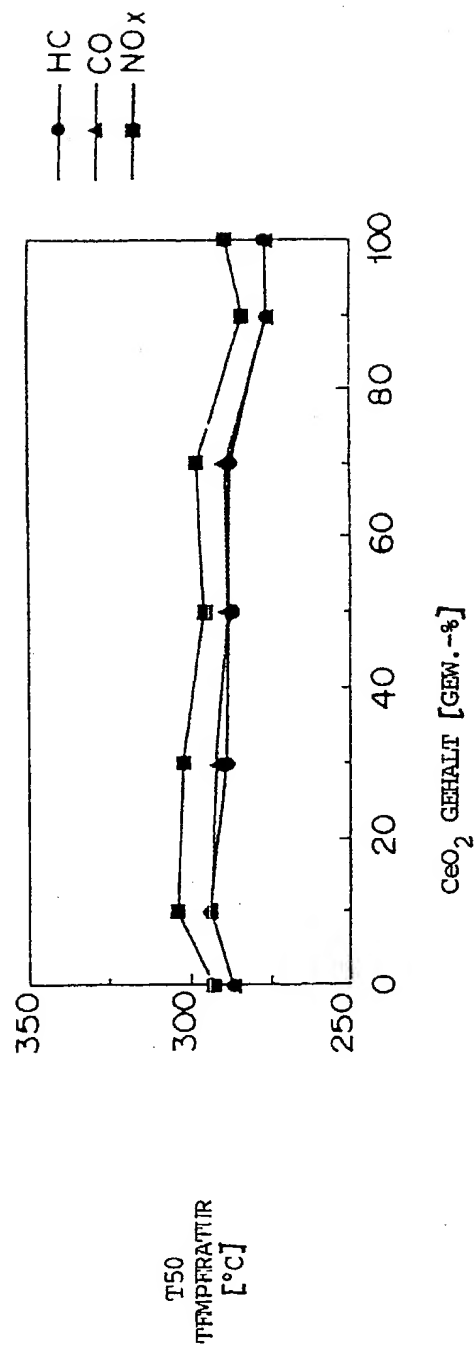


Fig. 13

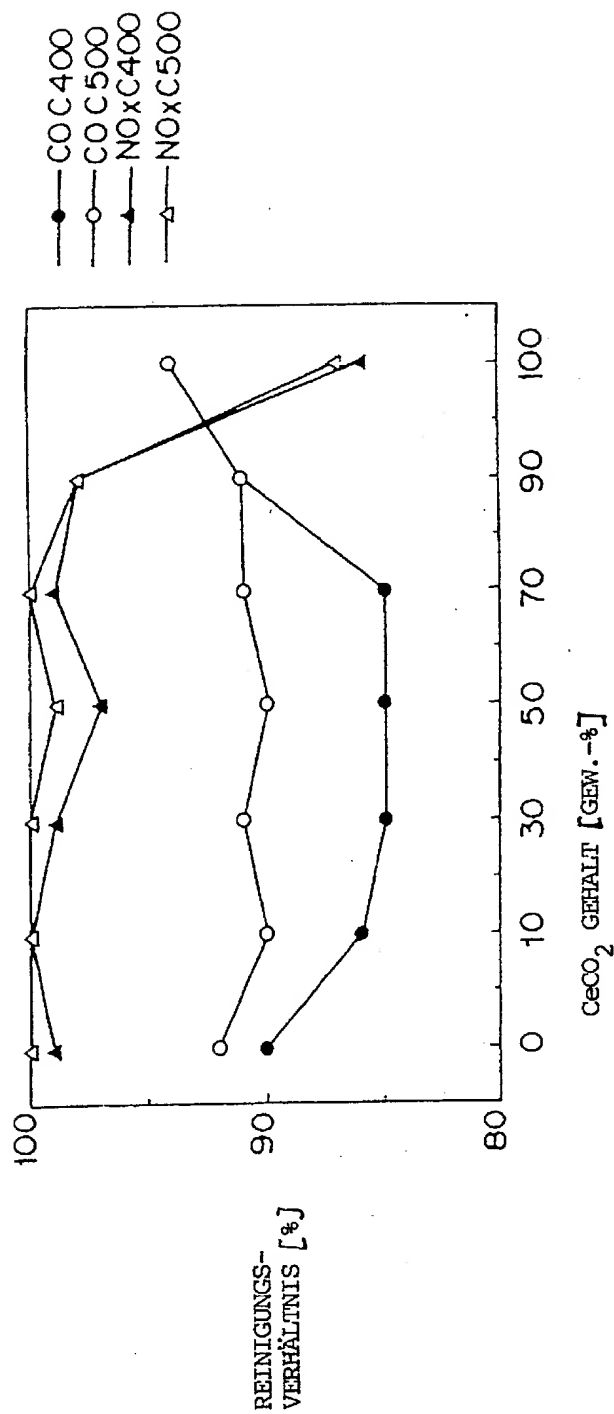


Fig.14

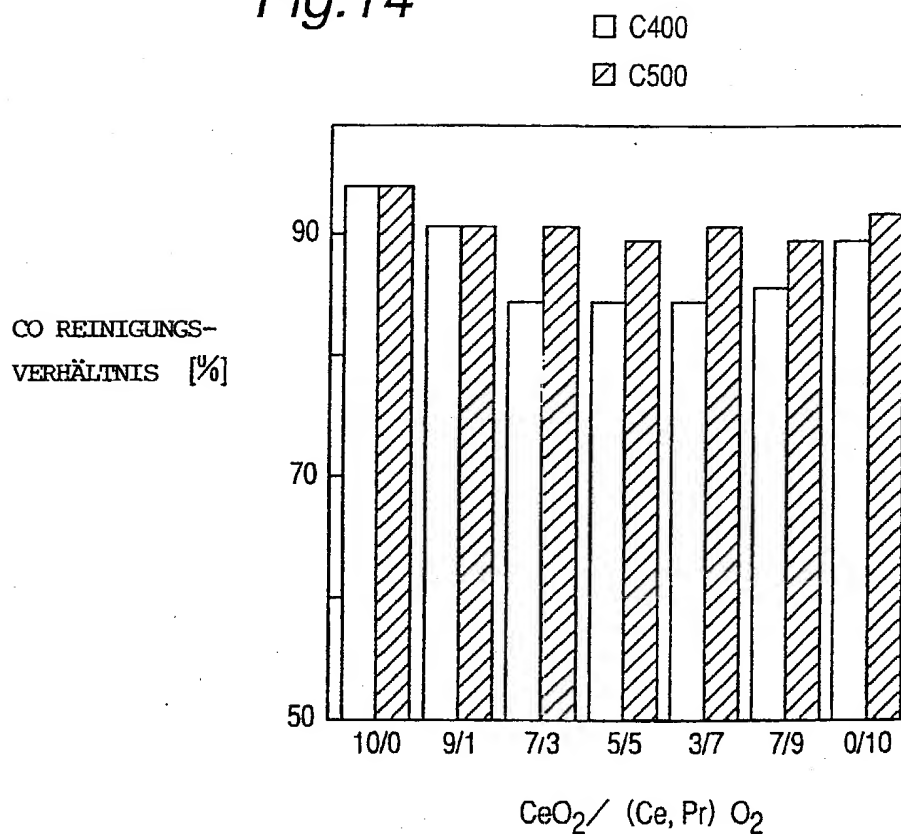
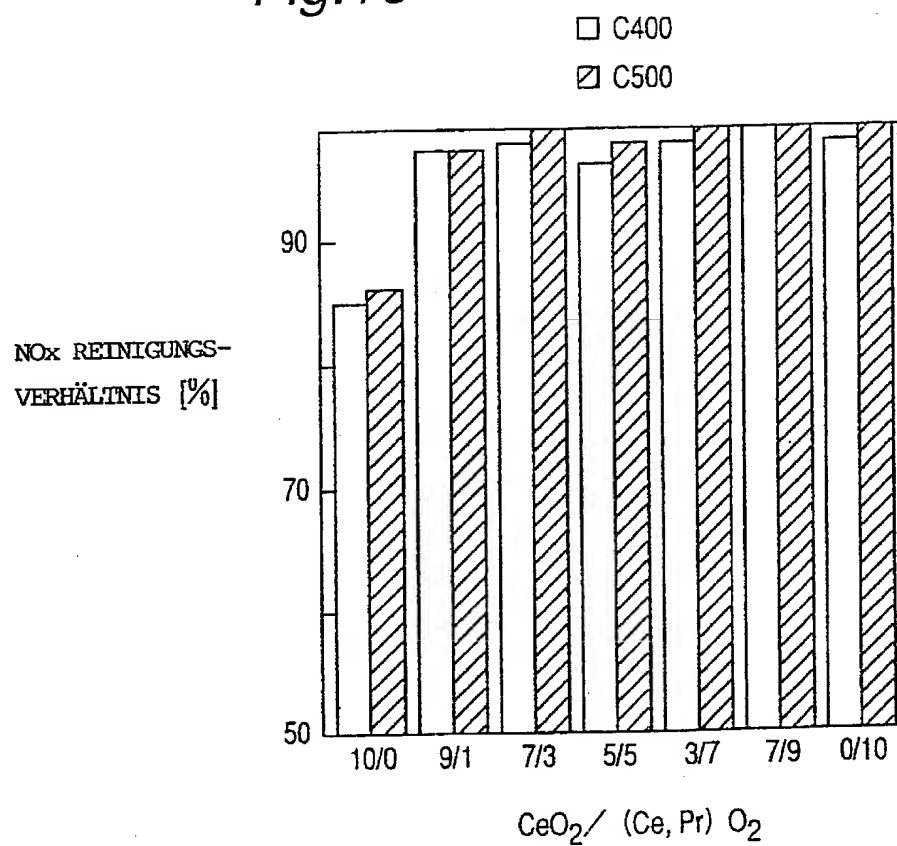


Fig.15



*Fig. 16*

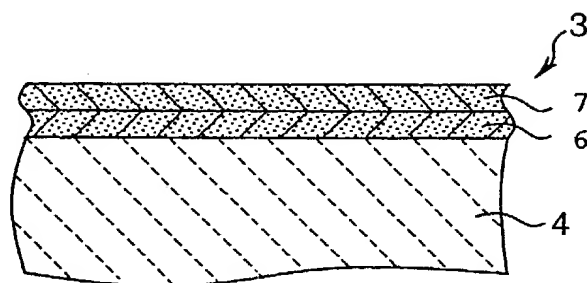


Fig. 17

$$A/F = 14.7 \pm 0.9$$

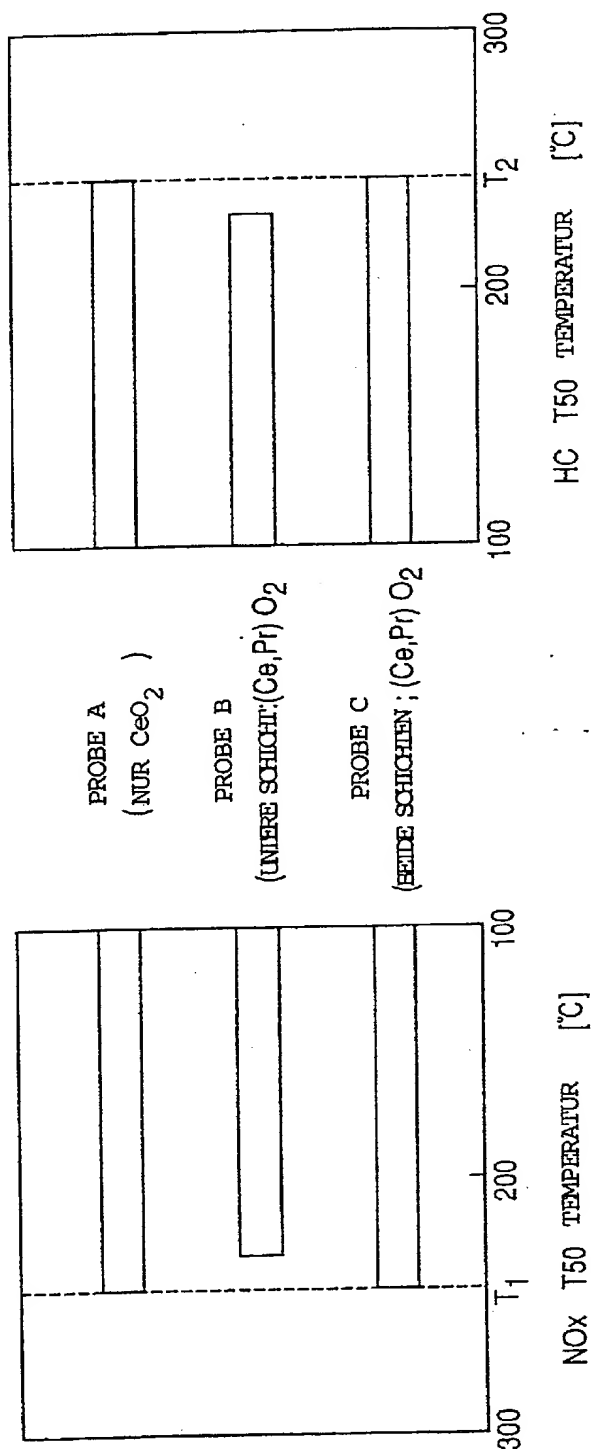




Fig.18

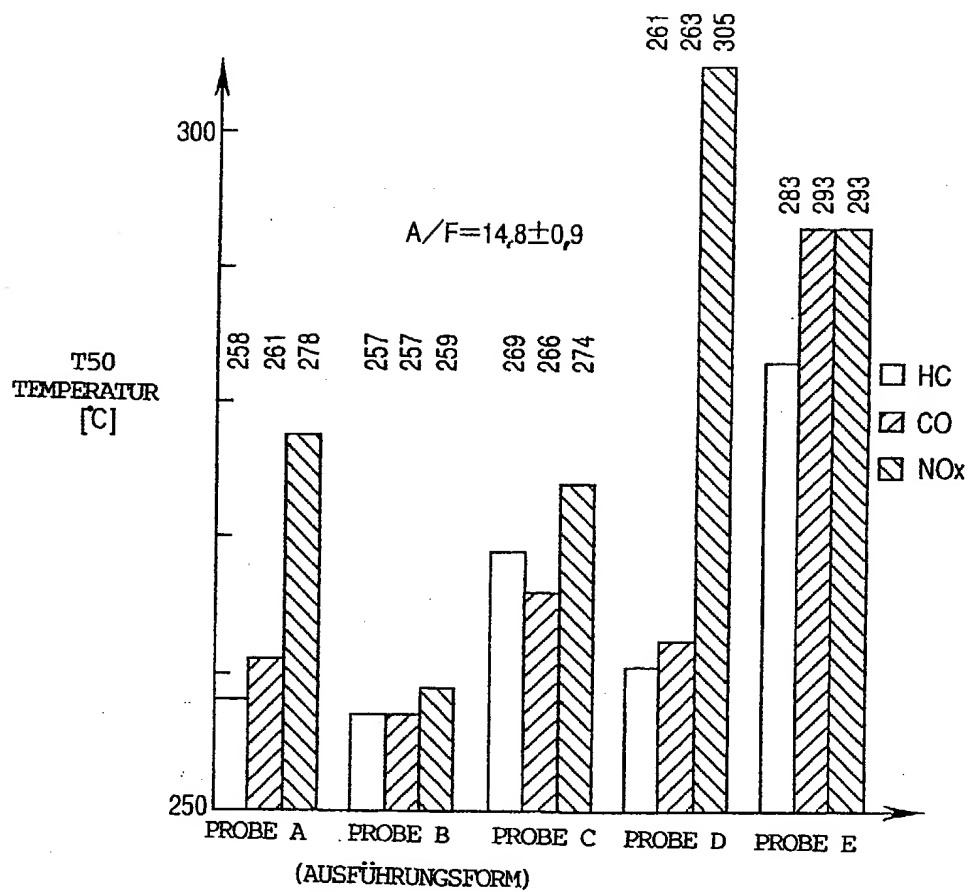


Fig. 19

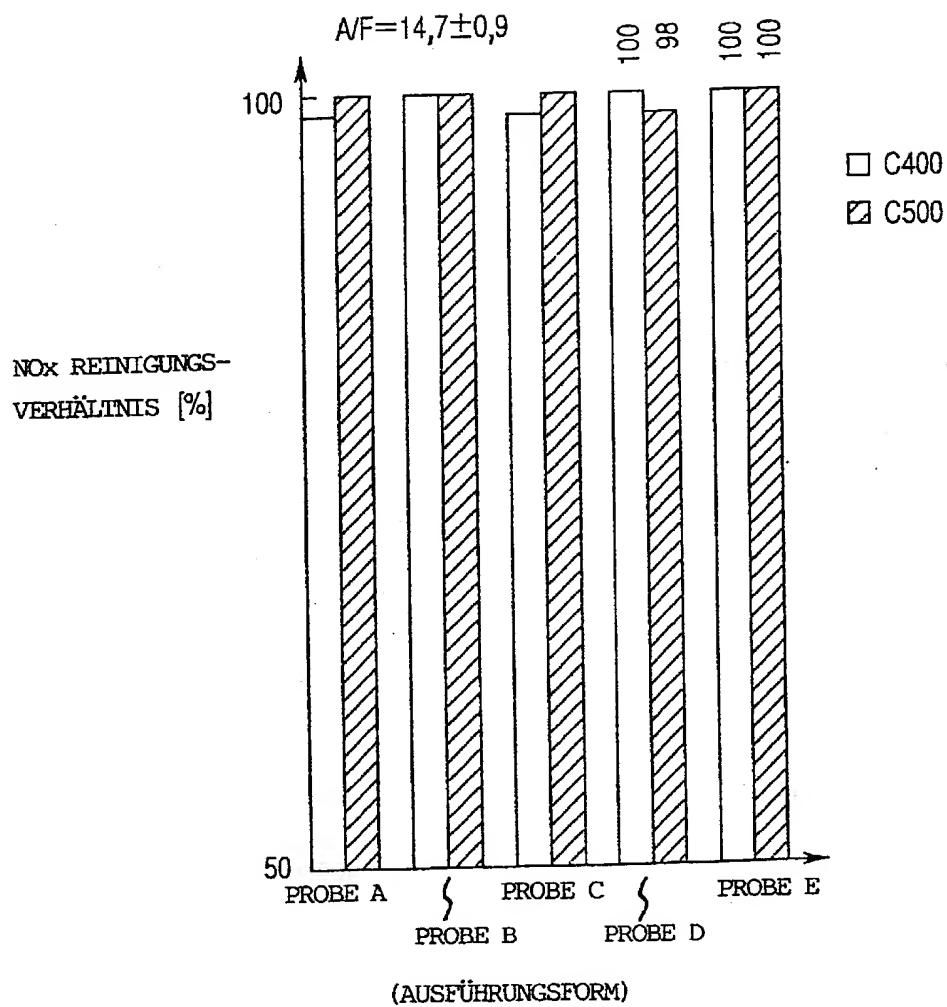


Fig.20

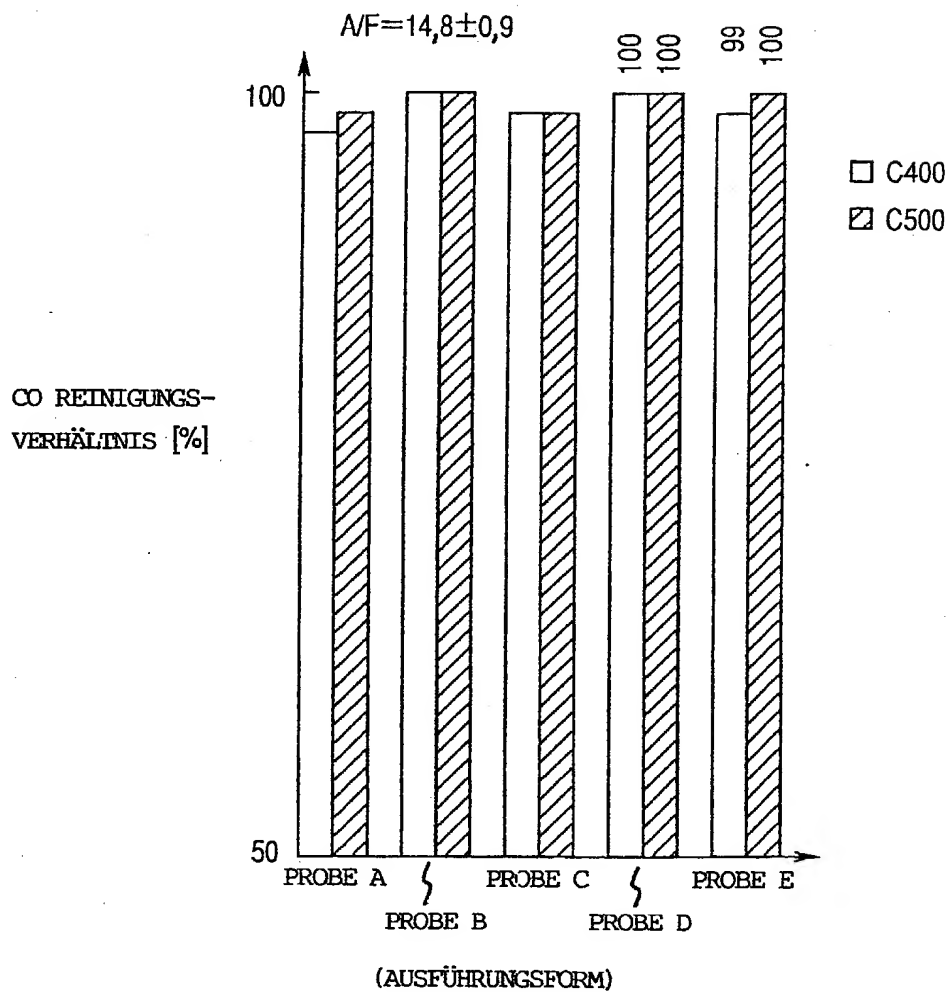


Fig.21

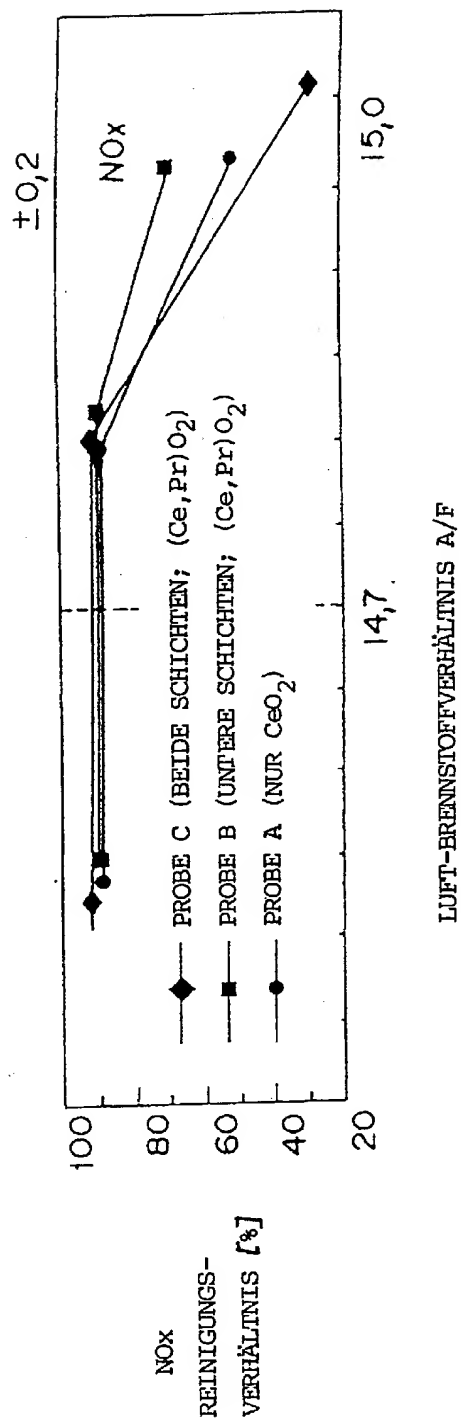
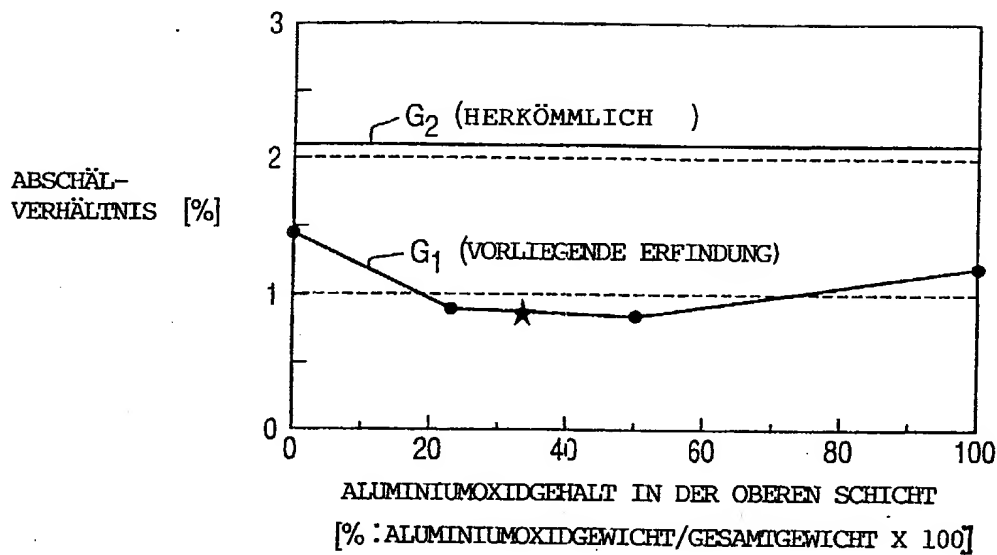


Fig. 22



ABSCHÄLTESTBEDINGUNG: ULTRASCHALL-SCHÄLTESTMETHODE (3h)

BRECHUNGSMETHODE DES ABSCHÄLVERHÄLTNISSES:  $x$  = TROCKENGEWICHT VOR DEM TEST (g)

$y$  = TROCKENGEWICHT NACH DEM TEST (g)

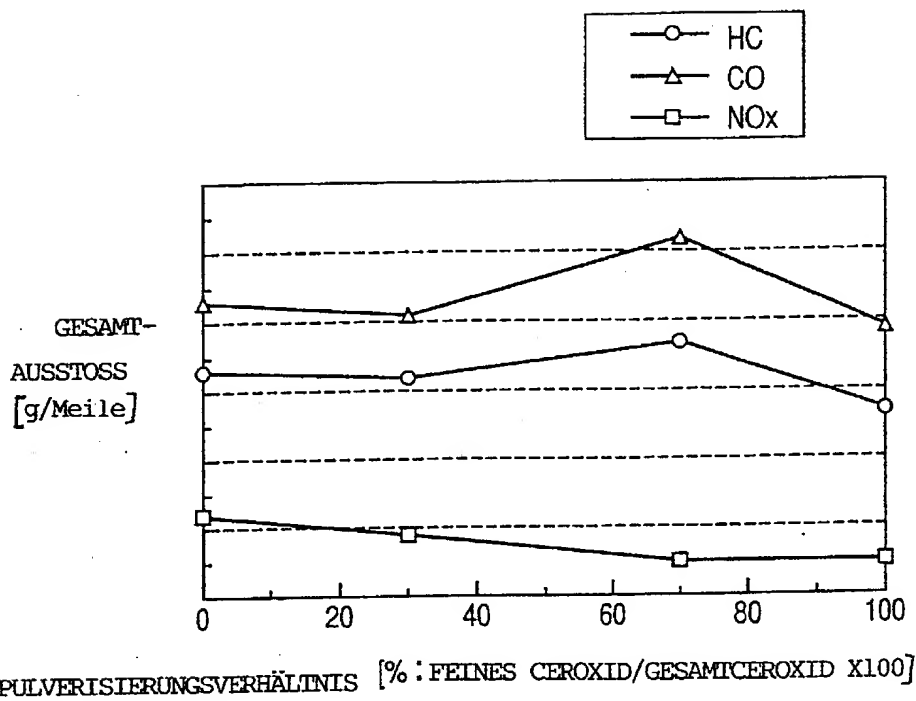
ABSCHÄLVERHÄLTNIS (%) =  $(x-y)/x \cdot 100$

KATALYSATORFORMBEDINGUNG: 1 inch  $\phi$  X 50mm

6 mil/400cpsi

KATALYSATOR-VORBEHANDLUNGSBEDINGUNG: 1000°C X 24h (LUFT)

Fig.23



PULVERISIERUNGSVERHÄLTNIS [%:FEINES CEROXID/GESAMTCEROXID X100]

BEWERTETES FAHRZEUG: 1,5L, 4-ZYLINDERMOTOR

EM-BEWERTUNGSMODUS: FTP

KATALYSATORPOSITION: DIREKTE, STROMABWÄRTS LIEGENDE POSITION  
VON DER KRÜMMERVERBINDUNGTRÄGERBEDINGUNG: 4m, 600cpi,  $\phi$  93mm

KATALYSATORVORBEHANDLUNGSBEDINGUNG: 1000°C X 24h (LUFT)

XCO-AUSSTOSS: X10